

Reversible PSAs based on acrylic block copolymers

Veröffentlichungsnr. (Sek.) US2003119970
Veröffentlichungsdatum : 2003-06-26
Erfinder : DOLLASE THILO (DE); HUSEMANN MARC (DE)
Anmelder :
Veröffentlichungsnummer : DE10153713
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) US20020201411 20020722
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE20011053713 20011031
Klassifikationssymbol (IPC) : C08L53/00
Klassifikationssymbol (EC) : C08F293/00B, C09J7/02F2F, C09J153/00
Korrespondierende Patentschriften EP1308493, A3, JP2003183614

Bibliographische Daten

A pressure sensitive adhesive system for reversible bonds, comprising at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, the weight fractions of the block copolymers accounting in total for at least 50% of the pressure sensitive adhesive, at least one block copolymer being composed at least in part on the basis of (meth)acrylic acid derivatives, additionally at least one block copolymer comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20 C. to +175 C., and the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -130 C. to +10 C

Daten aus der **esp@cenet** Datenbank -- I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 101 53 713 A 1**

(51) Int. Cl. 7:
C 09 J 153/02
C 09 J 7/04
B 32 B 7/10

(21) Aktenzeichen: 101 53 713.1
(22) Anmeldetag: 31. 10. 2001
(43) Offenlegungstag: 15. 5. 2003

(71) Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

(72) Erfinder:
Husemann, Marc, Dr., 22605 Hamburg, DE; Dollase, Thilo, Dr., 22391 Hamburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

GB	9 30 761
US	46 93 935
US	41 64 614
US	32 99 010

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Reversible Haftklebemassen auf Basis von Acrylatblockcopolymeren

(55) Haftklebesysteme für reversible Verklebungen, mindestens enthaltend eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer, wobei die Gewichtsanteile der Blockcopolymeren in Summe zumindest 50% der Haftklebemasse ausmachen, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit (P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock (P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken (P(A) aufweisen und wobei
 - P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke (P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
 - P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock (P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweist,
 - die Polymerblöcke (P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

DE 101 53 713 A 1

DE 101 53 713 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Haftklebemassen, welche mindestens eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer enthalten und reversibel vom Papier zu entfernen sind.
- [0002] Reversible Haftklebemassen werden sehr vielfältig für die verschiedensten Anwendungen eingesetzt. Eine Grundvoraussetzung ist, dass sich diese Haftklebebänder nach der Verklebung wieder von den unterschiedlichen Substraten entfernen lassen und dies auch, wenn die Verklebung über einen langen Zeitraum bestand. Weiterhin sollen die Haftklebebänder rückstandsfrei und ohne das Substrat zu beschädigen entfernt sein. Kommerzielle Anwendungen sind z. B. Maskerklebebänder, Etiketten, Haftnotizzettel, Pflaster oder Schutzfilme. Die Verklebungen werden auf den unterschiedlichsten Substraten vorgenommen, wie z. B. Metall, Plastik, Haut oder Papier. Reversibel soll im folgenden als die Möglichkeit verstanden werden, daß ein Haftklebestreifen zerstörungsfrei von einem Substrat wieder abgelöst werden kann.
- [0003] Die größte Herausforderung in dieser Hinsicht ist die Verklebung auf Papier, da Papier leicht zu Ausrisse beim Entfernen des Haftklebebandes neigt.
- [0004] Durch die Vielzahl an kommerziellen Anwendungen wurden verschiedene Wege eingeschlagen, um reversible Haftklebemassen herzustellen. Ein prinzipieller Weg stellt die Strukturierung der Haftklebemasse dar, wobei hier die Reversibilität durch Verringerung der Haftklebefläche erzeugt wird. Eine Möglichkeit für diesen Weg wird in der WO 85/04602 A1 beschrieben. Hier wird ein Haftklebeband mit gegebener Klebkraft genommen, die Verklebungsfläche durch ein spezielles Raster/Struktur reduziert und somit die Klebkraft des Haftklebebandes abgesenkt.
- [0005] Ein ähnlicher Weg wurde in der US 4,587,152 beschrieben. Hier wurde ein Haftklebeblatt im Siebdruckverfahren hergestellt. Je nach erzeugter Struktur lassen sich die Haftklebeeigenschaften steuern.
- [0006] In der US 5,194,299 werden Haftklebeinseln aufgetragen, wobei hierfür bevorzugt das Sprayverfahren angewendet wird. 10 bis 85% der Fläche werden somit durch die Haftklebemasse abgedeckt. Weiterhin können hier die klebtechnischen Eigenschaften durch die Populationsdichte dieser Inseln gesteuert werden.
- [0007] In der US 4,889,234 werden Haftklebeetiketten beansprucht. Auch hier wird zur Reduzierung der Haftklebefläche eine Struktur in der Klebemasse erzeugt.
- [0008] Die obengenannten Techniken bedienen sich alle der selben Technik. Die Haftklebefläche bekommt reversible Verklebungseigenschaften durch die Verringerung der aktiven Haftklebeoberfläche. Die Fläche wird wiederum reduziert durch unterschiedliche technische Beschichtungsverfahren, wie z. B. Siebdruck, Spray-Coating oder Mikrostrukturierung.
- [0009] Es werden jedoch keine Beschichtungsverfahren beschrieben, wo Haftklebemassen direkt nach der konventionellen Beschichtung aus Lösung oder aus der Schmelze in ein System übergeht, welches aus klebrigen und nichtklebrigen Segmenten besteht. Weiterhin bedarf es immer eines zusätzlichen Verfahrens zur Strukturierung.
- [0010] Neben der Strukturierung durch Beschichtung/Raster kann durch die gezielte Vernetzung ebenfalls eine Struktur erzielt werden und somit die Reversibilität einer Haftklebemasse erreicht werden. In der US 4,599,265 werden Acrylathhaftklebemassen beschrieben, die segmentiert vernetzt werden. Für dieses Verfahren lässt sich ebenfalls eine konventionelle Lösungsmittelbeschichtung einsetzen, wenn auch die nachträgliche Strukturierung durch Vernetzung technisch sehr aufwendig ist.
- [0011] In der US 6,123,890 wird wiederum ein mikrostrukturiertes Haftklebeband beschrieben, welches eine sehr gute Repositionierbarkeit aufweist, sowie ein dazugehöriges Herstellverfahren. In dem beschriebenen Herstellverfahren wird die Haftklebemasse auf ein strukturiertes "Molding Tool" aufgebracht, wo es die Struktur annimmt, um anschließend mit der unveränderten Struktur auf ein Substrat aufgebracht zu werden. Das strukturierte Haftklebeband wird somit im Transferverfahren hergestellt.
- [0012] Auch dieses Verfahren weist gegenüber den obengenannten Verfahren und Polymeren den Nachteil auf, dass die Strukturierung erst durch ein technisches Raster vorgenommen werden muß.
- [0013] Neben der Strukturierung besteht ein weiterer Ansatz zur Herstellung reversibler Haftklebemassen. Generell besteht die Möglichkeit, Haftklebemassen chemisch zu modifizieren, so daß die Klebkraft absinkt. Eine chemische Lösung besteht in Haftklebebändern mit gepropften Polysiloxaneinheiten, beschrieben in der US 4,693,935. Diese Methode offeriert zwar ein Polymer mit Reversibilität, aber die klebtechnischen Eigenschaften lassen sich nur schlecht steuern.
- [0014] Es besteht somit der Bedarf für eine reversible Haftklebemasse, die sowohl die Ansätze der chemischen Modifizierung sowie der technischen Strukturierung miteinander verknüpft. Einfache technische Verfahren bevorzugen eine konventionelle Lösungsmittelbeschichtung bzw. Beschichtung aus der Schmelze.
- [0015] Aufgabe dieser Erfindung ist es daher, verbesserte reversibel verklebbare Haftklebebänder zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht oder nur in verminderter Weise aufzeigen.
- [0016] Überraschenderweise und für den Fachmann nicht vorhersehbar wird die Aufgabe gelöst durch die erfundungsgemäßen Haftklebemassen, wie sie im Hauptanspruch sowie in den Unteransprüchen dargestellt sind. Es handelt sich um eine Haftklebemasse, welche selbstständig ohne technische Modifikation durch Selbstorganisation klebrige und nichtklebrige Segmente ausbilden kann. Weiterhin betreffen die Ansprüche die Verwendung derartiger Haftklebemassen.
- [0017] Diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, daß sie auf eine Haftklebemasse auf Basis von Acrylatblockcopolymeren beruhen, welche die oben genannten Vorgaben erfüllt und sich insbesondere durch die folgenden Kriterien auszeichnet:
- Nutzungsmöglichkeit einer großen Anzahl von Monomeren für die Synthese der Haftklebemasse, so daß eine breite Palette von Haftklebeeigenschaften durch die chemische Zusammensetzung eingestellt werden kann,
 - vielfache Wiederverwendbarkeit der Haftklebebänder,
 - Ermöglichung der Herstellung dicker, hoch kohäsiver Haftklebemasseschichten ohne zusätzliche Vernetzung, wie sie repositionierbare Haftklebebänder erforderlich sein kann,

- Wahlmöglichkeit bei Einsatz der Comonomere, welche eine Steuerung der Wärmescherfestigkeit ermöglicht, insbesondere auch eine anhaltend gute Kohäsion und damit Halteleistung bei hohen Temperaturen ($> +60^\circ\text{C}$).
- Reversibilität auf verschiedenen Oberflächen, wobei insbesondere Papierverklebungen vorgenommen werden können

[0018] Die erfundungsgemäßen Systeme auf Basis von acrylatblockcopolymehaltigen Haftklebemassen, die Gegenstand dieser Erfindung sind, weisen einen für rückstands- und zerstörungsfreies Ablösen auf.

[0019] Als reversible Systeme werden hier und im folgenden einseitig oder doppelseitig haftklebrige Selbstklebefolien und -streifen, welche zur Fixierung auf einem Material oder zur Fixierung zweier Materialien miteinander verwendet werden und bei welchen selbst nach einer langen Verklebung wieder rückstands- und zerstörungsfrei abgelöst werden kann.

[0020] Der Hauptanspruch betrifft dementsprechend Haftklebesysteme für reversible Verklebungen, mindestens enthaltend eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer, wobei die Gewichtsanteile der Blockcopolymere in Summe mindestens 50% der Haftklebemasse ausmachen, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweist und wobei

- P(A) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von $+20^\circ\text{C}$ bis $+175^\circ\text{C}$ aufweisen,
- P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis $+10^\circ\text{C}$ aufweist,
- die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind,
- die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

[0021] Mit den (Co)Polymeren P*(A) und P*(B) seien diejenigen Homo- oder Copolymeren bezeichnet, die zu den korrespondierenden Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) eine entsprechende chemische Struktur und einen entsprechenden Aufbau besitzen, ohne aber als Block an einen oder mehrere weitere Blöcke gebunden zu sein. Die bei den Polymerblöcken vorhandenen Verknüpfungsstellen zu weiteren Polymerblöcken sind bei den (Co)Polymeren P*(A) und P*(B) abgesättigt, insbesondere durch Wasserstoff.

[0022] Unter Erweichungstemperatur wird in diesem Zusammenhang bei amorphen Systemen die Glasübergangstemperatur und bei semikristallinen Polymeren die Schmelztemperatur verstanden. Glastemperaturen werden als Ergebnisse aus quasistatischen Verfahren wie z. B. Differential Scanning Calorimetry (DSC) angegeben.

[0023] Die Oberflächenspannung ist gegen Luft unter Normbedingungen gemessen, das heißt bei 50% Luftfeuchtigkeit, einer Temperatur von 23°C und Normaldruck. Oberflächenspannungen von Klebemassen können durch Untersuchung des Be- bzw. Entnetzungsverhaltens einer Probesubstanz mit bekannter Oberflächenspannung auf einem Teststreifen bestimmt werden. Insbesondere Kontaktwinkelmessungen liefern sehr aussagekräftige Informationen.

[0024] Als allgemeine Literaturreferenz für Oberflächenspannungen sei auf A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 5. Aufl., 1990, Wiley, New York verwiesen.

[0025] Als im erfinderischen Sinne besonders vorteilhaft haben sich reversible Systeme herausgestellt, bei denen der Aufbau zumindest eines Blockcopolymers durch eine oder mehrere der folgenden allgemeinen Formeln beschrieben werden kann:

P(A)-P(B)-P(A) (I)

P(B)-P(A)-P(B)-P(A)-P(B) (II)

[P(B)-P(A)]_nX (III)

[P(B)-P(A)]_nX[P(A)] (II)

- wobei n = 3 bis 12, m = 3 bis 12 und X eine multifunktionelle Verzweigungseinheit darstellt, also ein chemisches Bauelement, über das verschiedene Polymerarme miteinander verknüpft sind.
- wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von $+20^\circ\text{C}$ bis $+175^\circ\text{C}$ aufweisen,
- wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis $+10^\circ\text{C}$ aufweisen,
- und wobei die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

[0026] Bevorzugt sind mehrere, besonders bevorzugt alle Polymerblöcke nach einer oder mehreren der Formeln (I) bis (IV) zu beschreiben.

[0027] Bei den Polymerblöcken P(A), wie sie im Hauptanspruch oder in den vorteilhaften Ausführungsformen beschrieben sind, kann es sich um Polymerketten einer einzigen Monomersorte aus der Gruppe A oder um Copolymere aus

DE 101 53 713 A 1

Monomeren verschiedener Strukturen aus der Gruppe A handeln. Insbesondere können die eingesetzten Monomere A in ihrer chemischen Struktur und/oder in der Seitenkettenlänge variieren. Die Polymerblöcke umfassen somit die Spanne zwischen vollkommen homogenen Polymeren über Polymere aus Monomeren gleicher chemischer Grundstruktur, aber unterschiedlicher Kettenlänge und solchen gleicher Kohlenstoffzahl, aber unterschiedlicher Isomerie bis hin zu statistisch polymerisierten Blöcken aus unterschiedlich langen Monomeren mit unterschiedlicher Isomerie aus der Gruppe A. Das entsprechende gilt für die Polymerblöcke P(B) bezüglich der Monomere aus der Gruppe B.

[0028] Die Einheit P(A)-P(B)-P(A) kann dabei sowohl symmetrisch [entsprechend $P^1(A)-P(B)-P^2(A)$ mit $P^1(A) = P^2(A)$] als auch unsymmetrisch [etwa entsprechend der Formel $P^3(A)-P(B)-P^4(A)$ mit $P^3(A) \neq P^4(A)$, wobei aber sowohl $P^3(A)$ als auch $P^4(A)$ jeweils Polymerblöcke im Sinne der Definition für P(A) seien] aufgebaut sein.

[0029] Eine vorteilhafte Ausführung ist es, wenn die Blockcopolymere einen symmetrischen Aufbau derart aufweisen, daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(A) und/oder daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur identische Polymerblöcke P(B) vorliegen.

[0030] $P^3(A)$ und $P^4(A)$ können sich insbesondere in ihrer chemischen Zusammensetzung und/oder ihrer Kettenlänge unterscheiden.

[0031] Als Monomere für den Elastomerblock P(B) werden vorteilhaft Acrylmonomere eingesetzt. Hierfür sind prinzipiell alle dem Fachmann geläufigen Acrylverbindungen, welche sich zur Synthese von Polymeren eignen, einsetzbar. Bevorzugt werden solche Monomere gewählt, welche Glasübergangstemperaturen des Polymerblocks P(B) auch in Kombination mit einem oder mehreren weiteren Monomeren von kleiner +10°C bedingen und die Oberflächenspannung absenken.

[0032] Entsprechend können bevorzugt die Vinylmonomere gewählt werden. Zur Erzielung einer Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von $T_G \leq 10^\circ\text{C}$ werden entsprechend dem vorstehend und im weiteren gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der Gleichung (G1) (in Analogie zur Fox-Gleichung, vgl. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

[0033] Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren n in K.

[0034] Für die Präparation der Polymerblöcke P(B) werden vorteilhaft zu 75 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur



eingesetzt, wobei $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^2 = \text{H}$ oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt.

und gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% Vinylverbindungen (VI), welche günstigenfalls funktionelle Gruppen enthalten.

[0035] Acrylmonomere, die sehr bevorzugt im Sinne der Verbindung (V) als Komponenten für Polymerblöcke P(B) eingesetzt werden, umfassen Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen bestehend aus 4 bis 18 C-Atomen. Spezifische Beispiele für entsprechende Verbindungen sind, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, n-Butylacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Stearylmethacrylat, deren verzweigte Isomere, wie z. B. 2-Ethylhexylacrylat und Isooctylacrylat sowie cyclische Monomere wie z. B. Cyclohexyl- oder Norbornylacrylat und Isobornylacrylat.

[0036] Weiterhin können optional als Monomere im Sinne der Definition (VI) für Polymerblöcke P(B) Vinylmonomere aus den folgenden Gruppen eingesetzt werden: Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, sowie Vinylverbindungen, die aromatische Zyklen und Heterozyklen in α -Stellung enthalten. Auch hier seien beispielhaft ausgewählte erfundungsgemäß einsetzbare Monomere genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Butylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril.

[0037] Als besonders bevorzugte Beispiele für vinylgruppenhaltige Monomere im Sinne der Definition (VI) für den Elastomerblock P(B) eignen sich weiterhin Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, n-Methylolacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Allylkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Itaconsäure, Benzoinacrylat, acryliertes Benzophenon, Acrylamid und Glycidylmethacrylat, um nur einige zu nennen.

[0038] Für die Reversibilität der Haftklebemasse ist die Oberflächenspannung der einzelnen Polymerblöcke essentiell. Beispiele für die Oberflächenspannungen von einzelnen Polymeren sind Poly-n-Butylacrylat mit 28 mJ/m², Polystyrol mit 36 mJ/m², Polymethylacrylat mit 41 mJ/m² und Polymethylmethacrylat mit 41 mJ/m². Die Auswahl der Monomere wird entsprechend der Oberflächenspannung der einzelnen Monomere getroffen, wobei diese unterhalb 45 mJ/m² liegt. (Oberflächenspannung als physikalische Grundlage für die Oberflächenstruktur von Polymer Blends und Blockcopolymeren s. Lit.: F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, Polymer Surfaces, 1998, Wiley, New York)

[0039] In den Beispielen sind Polymere beschrieben, in denen die Oberflächenspannung des Polymerblock P(A) größer ist als die des Polymerblocks P(B). Dies ist eine bevorzugte Auslegung der Erfindung. Gegenstand dieser Erfindung ist aber auch eine Auslegung, dass die Oberflächenspannung des Polymerblock P(A) kleiner oder gleich ist als die des Polymerblocks P(B).

[0040] Generell ist von mehrphasigen Polymersystemen wie Polymer Blends und mikrophasenseparierten Blockcopolymeren, die im einfachsten Fall aus zwei Monomersorten aufgebaut sind, bekannt, dass sich an einer Polymer/Luft-Grenzschicht die Phase niedrigerer Oberflächenenergie anreichert. Dies kann bei geeigneter Kombination der verwende-

ten Monomerpaare zu einer kompletten Oberflächenbedeckung mit einer Phase führen. Im allgemeinen stellt sich aber nur eine Anreicherung dieser Phase im Vergleich mit der Zusammensetzung im Bulk ein. Da die Klebeigenschaften einer Haftklebemasse u. a. durch die Zusammensetzung an der Oberfläche und speziell der Dynamik der einzelnen Phasen abhängen, wird klar, dass man durch Unterschiede in der Erweichungstemperatur und Oberflächenenergie der Einzelkomponenten ein wirkungsvolles Steuerelement zur Verfügung hat, um die Klebeigenschaften gezielt einzustellen und so reversibles Wiederablösen von verschiedenen Substraten zu erreichen.

5

[0041] Besonders bevorzugt sind für diese Anforderungen solche Monomerklassen, die sich durch chemische Modifikation, wie beispielsweise Seitengruppenvariation, unterscheiden und damit zu verschiedenen Oberflächenenergien im Polymer führen. Daher eignen sich in besonderem Maße Polyacrylate und Polymethacrylate, bei denen über die Comonomerzusammensetzung die Oberflächenenergie leicht gesteuert werden kann.

10

[0042] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfinderischen reversiblen Systeme enthält einer oder enthalten mehrere der Polymerblöcke eine oder mehrere aufgepropfte Seitenketten. Dabei wird nicht eingeschränkt, ob solche Systeme durch einen graft-from-(Aufpolymerisation einer Seitenketten ausgehend von einem bestehenden Polymerrückgrat) oder graft-to-Prozeß (Anbindung von Polymerketten an ein Polymerrückgrat über polymeranaloge Reaktionen) erhalten werden.

15

[0043] Insbesondere zur Herstellung solcher Blockcopolymere können als Monomere B derart funktionalisierte Monomere eingesetzt werden, die einen graft-from-Prozeß zum Aufpropfen von Seitenketten ermöglichen. Hier sind insbesondere Acryl- und Methacrylmonomere zu nennen, die als Funktionalisierung Halogene tragen oder alle anderen funktionellen Gruppen, die beispielsweise einen ATRP-Prozeß (Atom Transfer Radical Polymerization) erlauben. In diesem Zusammenhang sei auch die Möglichkeit genannt über Makromonomere gezielt Seitenketten in die Polymerketten einzuführen. Die Makromonomere können wiederum aufgebaut sein entsprechend der Monomere B.

20

[0044] In einer speziellen Ausführung dieser Erfindung sind eine oder mehrere funktionelle Gruppen in die Polymerblöcke P(B) eingebaut, die eine strahlenchemische Vernetzung der Polymerblöcke insbesondere mittels UV-Bestrahlung oder durch Bestrahlung mit schnellen Elektronen erlauben. Als Monomereinheiten können mit dieser Zielsetzung insbesondere Acrylester genutzt werden, welche einen ungesättigten Alkylrest mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen enthalten, der mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält. Für mit Doppelbindungen modifizierte Acrylate eignen sich besonders vorteilhaft Allylacrylat und acrylierte Zimtsäureester. Neben Acrylmonomeren lassen sich sehr vorteilhaft als Monomere für den Polymerblock P(B) auch Vinylverbindungen mit während der (radikalischen) Polymerisation des Polymerblocks P(B) nicht reaktiven Doppelbindungen einsetzen. Besonders bevorzugte Beispiele für entsprechende Comonomere sind Isopren und/oder Butadien, aber auch Chloropren.

25

[0045] Ausgangsmonomere für die Polymerblöcke P(A) werden bevorzugt derart ausgewählt, daß die resultierenden Polymerblöcke P(A) mit den Polymerblöcken P(B) nicht mischbar sind und entsprechend Mikrophasenseparation eintritt. Vorteilhafte Beispiele für Verbindungen, welche als Monomere A eingesetzt werden, sind Vinylaromatene, Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Isobornylacrylat. Besonders bevorzugte Beispiele sind Methylmethacrylat und Styrol, wobei diese Aufzählung keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

30

[0046] Weiterhin können die Polymerblöcke P(A) aber auch als Copolymer aufgebaut sein, das zu mindestens 75% aus den vorstehenden Monomeren A, das zu einer hohen Erweichungstemperatur führt, oder einem Gemisch dieser Monomere bestehen kann, aber bis zu 25% Monomere B enthält, die zu einer Erniedrigung der Erweichungstemperatur des Polymerblocks P(A) führen und/oder die Oberflächenergie weiter reduzieren. In diesem Sinne seien beispielhaft aber nicht ausschließlich Alkylacrylate genannt, die entsprechend der Struktur (V) und dem hierzu gesagten definiert sind.

35

[0047] In einer weiteren günstigen Ausführungsform der erfinderischen Haftklebemasse sind Polymerblöcke P(A) und/oder P(B) derart funktionalisiert, daß eine thermisch initiierte Vernetzung durchgeführt werden kann. Als Vernetzer können unter anderem in günstiger Weise gewählt werden: Epoxide, Aziridine, Isocyanate, Polycarbodiimide und Metallchelate, um nur einige zu nennen.

40

[0048] Ein bevorzugtes Charakteristikum der für die erfundungsgemäßen Haftklebesysteme eingesetzten Blockcopolymere ist, daß ihre Molmasse M_n zwischen ca. 10.000 und ca. 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 30.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 50.000 g/mol und 300.000 g/mol liegt. Der Anteil der Polymerblöcke P(A) liegt vorteilhaft zwischen 5 und 49 Gewichtsprozent des gesamten Blockcopolymers, bevorzugt zwischen 7,5 und 35 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent. Die Polydispersität des Blockcopolymers liegt bevorzugt bei kleiner 3, gegeben durch den Quotienten aus Massenmittel M_w und Zahlenmittel M_n der Molmassenverteilung.

45

[0049] Die Verhältnisse der Kettenlängen der Blockcopolymere P(A) zu denen der Blockcopolymere P(B) werden in sehr vorteilhafter Vorgehensweise so gewählt, daß die Blockcopolymere P(A) als disperse Phase ("Domänen") in einer kontinuierlichen Matrix der Polymerblöcke P(B) vorliegen. Dies ist bevorzugt der Fall bei einem Gehalt an Polymerblöcken P(A) von kleiner als 25 Gew.-%. Die Domänen können bevorzugt kugelförmig oder verzerrt kugelförmig vorliegen. Die Ausbildung von hexagonal gepackten zylindrischen Domänen der Polymerblöcke P(A) ist ebenfalls im erfinderischen Sinne möglich. In einer weiteren Ausführungsform zielt man auf eine asymmetrische Gestaltung der Triblockcopolymere, wobei in linearen Systemen die Blocklängen der endständigen Polymerblöcke P(A) unterschiedlich sind. Die Kugelmorphologie ist besonders zu bevorzugen, wenn eine Erhöhung der inneren Festigkeit der Haftklebemasse nötig ist, sowie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

55

[0050] In einer erfinderisch besonders bevorzugten Auslegung wird das M_N Molekulargewicht des Mittelblocks P(B) auf 200.000 g/mol begrenzt, da durch die kürzeren Polymersegmente zwischen den Hartblöcken P(A) diese sich zu einer größeren Zahl an die Oberfläche bewegen und somit der Siebdruck-Effekt durch die Hartdomänen besonders ausgeprägt ist.

60

[0051] Weiterhin kann es vorteilhaft sein, Blends der obengenannten Blockcopolymere mit Diblockcopolymeren P(A)-P(B) einzusetzen, wobei zur Herstellung der entsprechenden Polymerblöcke P(A) und P(B) die gleichen Monomere wie oben genutzt werden können. Außerdem kann es von Vorteil sein, der aus den Blockcopolymeren, insbesondere aus Triblockcopolymeren (I), oder der aus einem Blockcopolymer/Diblockcopolymer-Blend bestehenden Haftkle-

65

DE 101 53 713 A 1

bemasse zur Verbesserung ihrer Eigenschaften Polymere P(A) und/oder P(B) zuzusetzen.

[0052] Dementsprechend betrifft die Erfindung weiterhin reversible Systeme, bei denen die Haftklebemasse einen Blend eines oder mehrerer Blockcopolymere mit einem Diblockcopolymer P(A)-P(B),

- 5 – wobei die Polymerblöcke P(A) (der einzelnen Diblockcopolymere) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungs-temperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
- wobei die Polymerblöcke P(B) (der einzelnen Diblockcopolymere) unabhängig voneinander Homo- und/oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungs-temperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweisen,
- 10 – und wobei die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen,

und/oder mit Polymeren P'(A) und/oder P'(B),

- 15 – wobei die Polymere P'(A) Homo- und/oder Copolymeren aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymere P'(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
- wobei die Polymere P'(B) Homo- und/oder Copolymeren aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymere P'(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweisen,
- 20 – wobei die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) bevorzugt mit den Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B) mischbar sind,
- und wobei die Polymeren P'(A) und P'(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

darstellt.

[0053] Sofern sowohl Polymere P'(A) und Polymere P'(B) zugemischt sind, werden diese vorteilhaft derart gewählt, daß die Polymere P'(A) und P'(B) nicht homogen miteinander mischbar sind.

[0054] Als Monomere für die Diblockcopolymere P(A)-P(B), für die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) werden bevorzugt die bereits genannten Monomere der Gruppen A und B eingesetzt.

[0055] Die Diblockcopolymere weisen bevorzugt eine Molmasse M_n zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, mehr bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 30.000 und 300.000 g/mol auf. Sie besitzen vorteilhaft eine Polydispersität $D = M_w/M_n$ von nicht mehr als 3. Es ist günstig, wenn der Anteil der Polymerblöcke P(A) in Bezug auf die Zusammensetzung des Diblockcopolymers zwischen 3 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 35 Gew.-% liegt.

[0056] Vorteilhaft können auch die Diblockcopolymere eine oder mehrere aufgepropfte Seitenketten aufweisen.

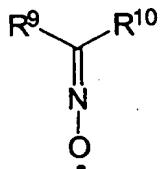
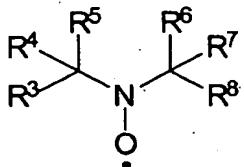
[0057] Typische Einsatzkonzentration von Diblockcopolymeren im Blend betragen bis zu 250 Gewichts-Teile auf 100 Gewichtsteile höhere Blockcopolymere enthaltend die Einheit P(A)-P(B)-P(A). Die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) können als Homo- und auch als Copolymeren aufgebaut sein. Sie werden entsprechend dem oben gesagten vorteilhaft derart gewählt, daß sie mit den Blockcopolymeren P(A) beziehungsweise P(B) verträglich sind. Die Kettenlänge der Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) ist in bevorzugter Weise derart gewählt, daß sie die des mit ihr bevorzugt mischbaren bzw. assoziierbaren Polymerblocks nicht übersteigt, vorteilhaft 10% niedriger, sehr vorteilhaft 20% niedriger ist als diese. Der B-Block kann auch so gewählt werden, daß seine Länge die Hälfte der Blocklänge des B-Blocks des Triblockcopolymers nicht übersteigt.

[0058] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Blockcopolymere können prinzipiell alle kontrolliert oder lebend verlaufenden Polymerisationen eingesetzt werden, ebenso auch Kombinationen verschiedener kontrollierter Polymerisationsverfahren. Hierbei seien z. B., ohne den Anspruch auf Vollständigkeit zu besitzen, neben der anionischen Polymerisation die ATRP, die Nitroxid/TEMPO-kontrollierte Polymerisation oder mehr bevorzugt der RAFT-Prozess genannt, also insbesondere solche Verfahren, die eine Kontrolle der Blocklängen, Polymerarchitektur oder auch, aber nicht notwendigerweise, der Taktizität der Polymerkette erlauben.

[0059] Radikalische Polymerisationen können in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels oder in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und/oder organischer Lösungsmittel mit Wasser oder in Substanz durchgeführt werden. Bevorzugt wird so wenig Lösungsmittel wie möglich eingesetzt. Die Polymerisationszeit für radikalische Prozesse beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – typischerweise zwischen 4 und 72 h.

[0060] Bei der Lösungsmittelpolymerisation werden als Lösemittel vorzugsweise Ester gesättigter Carbonsäuren (wie Ethylacetat), aliphatische Kohlenwasserstoffe (wie n-Hexan, n-Heptan oder Cyclohexan), Ketone (wie Aceton oder Methylethyleketon), Siedegrenzenbenzin, aromatische Lösungsmittel wie Toluol oder Xylol oder Gemische vorgenannter Lösungsmittel verwendet. Für die Polymerisation in wässrigen Medien beziehungsweise Gemischen aus organischen und wässrigen Lösungsmitteln werden zur Polymerisation bevorzugt Emulgatoren und Stabilisatoren zugesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren werden vorteilhaft übliche radikalbildende Verbindungen wie beispielsweise Peroxide, Azoverbindungen und Peroxosulfate eingesetzt. Auch Initiatoren gemische eignen sich hervorragend.

[0061] Zur Radikalstabilisierung werden in günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (VIIa) oder (VIIb) eingesetzt:



5

10

(VIIa)

(VIIb)

wobei $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ unabhängig voneinander gewählt werden und folgende Verbindungen oder Atome 15 bedeuten:

- i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod
- ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,
- iii) Ester $-COOR^{11}$, Alkoxide $-OR^{12}$ und/oder Phosphonate $-PO(OR^{13})_2$, wobei R^{11}, R^{12} oder R^{13} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0062] Verbindungen der (VIIa) oder (VIIb) können auch an Polymerketten jeglicher Art gebunden sein (vorrangig in dem Sinne, daß zumindest einer der oben genannten Reste eine derartige Polymerkette darstellt) und somit zum Aufbau 25 der Blockcopolymeren als Makroradikale oder Makroregler genutzt werden.

[0063] Mehr bevorzugt werden kontrollierte Regler für die Polymerisation von Verbindungen des Typs:

- 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL
- 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy
- N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-(2-naphthyl)-2-methyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid
- N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid
- Di-t-Butylnitroxid
- Diphenylnitroxid
- t-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0064] Eine Reihe weiterer Polymerisationsmethoden, nach denen die Haftklebemassen in alternativer Vorgehensweise hergestellt werden können, lassen sich aus dem Stand der Technik wählen:

US 4,581,429 A offenbart ein kontrolliert radikalisches Polymerisationsverfahren, das als Initiator eine Verbindung der Formel $R'R''N-O-Y$ anwendet, worin Y eine freie radikalische Spezies ist, die ungesättigte Monomere polymerisieren kann. Die Reaktionen weisen aber im allgemeinen geringe Umsätze auf. Besonders problematisch ist die Polymerisation von Acrylaten, die nur zu sehr geringen Ausbeuten und Molmassen abläuft. WO 98/13392 A1 beschreibt offenkettige Alkoxyaminverbindungen, die ein symmetrisches Substitutionsmuster aufweisen. EP 735 052 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Elastomere mit engen Molmassenverteilungen. WO 96/24620 A1 beschreibt ein Polymerisationsverfahren, bei dem sehr spezielle Radikalverbindungen wie z. B. phosphorhaltige Nitroxide, die auf Imidazolidin basieren, eingesetzt werden. WO 98/44008 A1 offenbart spezielle Nitroxyle, die auf Morpholinien, Piperazinen und Piperazindionen basieren. DE 199 49 352 A1 beschreibt heterozyklische Alkoxyamine als Regulatoren in kontrolliert radikalischen Polymerisationen. Entsprechende Weiterentwicklungen der Alkoxyamine bzw. der korrespondierenden freien Nitroxide verbessern die Effizienz zur Herstellung von Polyacrylaten (Hawker, Beitrag zur Hauptversammlung der American Chemical Society, Frühjahr 1997; Husemann, Beitrag zum IUPAC World-Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

[0065] Als weitere kontrollierte Polymerisationsmethode lässt sich in vorteilhafter Weise zur Synthese der Blockcopolymeren die Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) einsetzen, wobei als Initiator bevorzugt monofunktionelle oder difunktionelle sekundäre oder tertiäre Halogenide und zur Abstraktion des(r) Halogenids(e) Cu-, Ni-, Fe-, Pd-, Pt-, Ru-, Os-, Rh-, Co-, Ir-, Ag- oder Au-Komplexe (EP 0 824 111 A1; EP 826 698 A1; EP 824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1) eingesetzt werden. Die unterschiedlichen Möglichkeiten der ATRP sind ferner in den Schriften US 5,945,491 A, US 5,854,364 A und US 5,789,487 A beschrieben.

[0066] Weiterhin vorteilhaft kann das erfahrungsgemäße genutzte Blockcopolymer über eine anionische Polymerisation hergestellt werden. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

[0067] Das lebende Polymer wird im allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)\text{-Me}$ repräsentiert, wobei Me ein Metall der

20

25

35

40

45

50

55

60

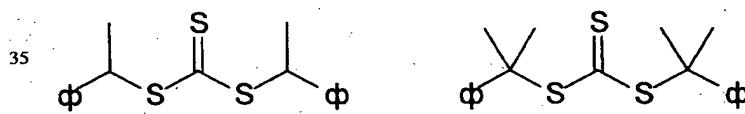
65

DE 101 53 713 A 1

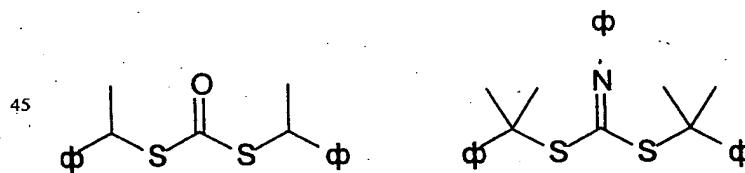
Gruppe I des Periodensystems, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsender Polymerblock aus den Monomeren A ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymerblocks wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration vorgegeben. Zum Aufbau der Blockstruktur werden zunächst die Monomere A für den Aufbau eines Polymerblocks P(A) hinzugegeben, dann wird anschließend durch Zugabe der Monomere B ein Polymerblock P(B) angeknüpft und nachfolgend durch erneute Zugabe von Monomeren A ein weiterer Polymerblock P(A) anpolymerisiert, so daß ein Triblockcopolymer P(A)-P(B)-P(A) entsteht. Alternativ kann P(A)-P(B)-M durch eine geeignete difunktionelle Verbindung gekuppelt werden. Auf diesem Weg sind auch Sternblockcopolymere (P(B)-P(A))_n zugänglich. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

[0068] Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

[0069] Als sehr bevorzugter Herstellprozeß wird eine Variante der RAFT-Polymerisation (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) durchgeführt. Der Polymerisationsprozeß ist z.B. in den Schriften WO 98/01478 A1 und WO 99/31144 A1 ausführlich beschrieben. Zur Herstellung von Triblockcopolymeren eignen sich besonders vorteilhaft Trithiocarbonate der allgemeinen Struktur R^{IV}-S-C(S)-S-R^V (Macromolecules 2000, 33, 243-245), mittels derer in einem ersten Schritt Monomere für die Endblöcke P(A) polymerisiert werden. In einem zweiten Schritt wird anschließend der Mittelblock P(B) synthetisiert. Nach der Polymerisation der Endblöcke P(A) kann die Reaktion abgebrochen und reinitiiert werden. Ferner kann auch ohne Reaktionsunterbrechung sequentiell polymerisiert werden. In einer sehr vorteilhaften Variante werden beispielsweise die Trithiocarbonate (VIII) und (IX) oder die Thioverbindungen (X) und (XI) zur Polymerisation eingesetzt, wobei ϕ ein Phenylring, der unfunktionalisiert oder durch Alkyl- oder Arylsubstituenten, die direkt oder über Ester- oder Etherbrücken verknüpft sind, funktionalisiert sein kann, oder eine Cyano-gruppe sein kann, oder einen gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest sein kann. Der Phenylring ϕ kann optional einen oder mehrere Polymerblöcke, beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren oder Poly(meth)acrylat, das entsprechend der Definition für P(A) oder P(B) aufgebaut sein kann, oder Polystyrol tragen, um nur einige zu nennen. Funktionalisierungen können beispielsweise Halogene, Hydroxygruppen, Epoxidgruppen, stickstoff- oder schwefelenthaltende Gruppen sein, ohne daß diese Liste Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.



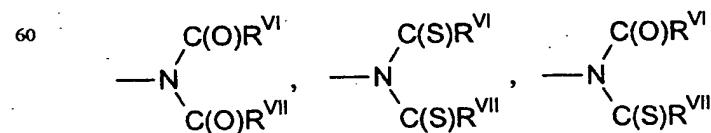
40 (VIII) (IX)



50 (X) (XI)

[0070] Außerdem können Thioester der allgemeinen Struktur R^{IV}-C(S)-S-R^V zum Einsatz kommen, insbesondere, um asymmetrische Systeme herzustellen. Dabei können R^{IV} und R^V unabhängig von einander gewählt werden und R^{IV} ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iv) und R^V ein Rest aus einer der folgenden Gruppen i) bis iii) sein kann:

- 55 i) C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₂- bis C₁₈ Alkenyl, C₂- bis C₁₈ Alkinyl, jeweils linear oder verzweigt; Aryl-, Phenyl-, Benzyl-, aliphatische und aromatische Heterozyklen.
ii) -NH₂, -NH-R^{VI}, -NR^{VI}R^{VII}, -NH-C(O)-R^{VI}, -NR^{VI}-C(O)-R^{VII}, -NH-C(S)-R^{VI}, -NR^{VI}-C(S)-R^{VII},



- 65 wobei R^{VI} und R^{VII} unabhängig voneinander gewählte Reste aus der Gruppe i) sind.
iii) -S-R^{VIII}, -S-C(S)-R^{VIII}, wobei R^{VIII} ein Rest aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.
iv) -O-R^{VIII}, -O-C(O)-R^{VIII}, wobei R^{VIII} ein Rest gewählt aus einer der Gruppen i) oder ii) sein kann.

- [0071] In Verbindung mit den obengenannten kontrolliert radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden Initiator-
systeme bevorzugt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch
zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxoinitiatoren. Prinzipiell eignen sich hierfür jedoch alle für Acrylate bekann-
ten üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben-Weyl, Methoden der Organischen
Chemie, Vol. E19a, S. 60ff beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise angewendet. Beispiele für Radi-
kalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische
Radikalinitiatoren seien hier genannt: Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanon-
peroxid, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Di-tert-butylperoxid, Azodiisobutyronitril, Diisopropylpercarbonat, tert-Bu-
tylperoctoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Variante wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexylni-
tril) (Vazo 88®, DuPont®) oder 2,2-Azo-bis-(2-methylbutannitril) (Vazo 67®, DuPont®) verwendet. Weiterhin können
10 auch Radikalquellen verwendet werden, die erst unter UV-Bestrahlung Radikale freisetzen.
- [0072] Beim konventionellen RAFT-Prozess wird zumeist nur bis zu geringen Umsätzen polymerisiert
(WO 98/01478 A1), um möglichst enge Molekulargewichtsverteilungen zu realisieren. Durch die geringen Umsätze las-
sen sich diese Polymere aber nicht als Haftklebemassen und insbesondere nicht als Schmelzhaftkleber einsetzen, da der
hohe Anteil an Restmonomeren die klebtechnischen Eigenschaften negativ beeinflusst, die Restmonomere im Aufkon-
zentrationssprozeß das Lösemittelrecyclat verunreinigen und die entsprechenden Selbstklebebänder ein sehr hohes Aus-
gasungsverhalten zeigen würden. Erfindungsgemäß wird das Lösemittel bevorzugt in einem Aufkonzentrationsextruder
15 unter verminderem Druck abgezogen, wozu beispielsweise Ein- oder Doppelschneckenextruder eingesetzt werden kön-
nen, die bevorzugt das Lösemittel in verschiedenen oder gleichen Vakuumstufen abdestillieren und über eine Feedvor-
wärmung verfügen.
- [0073] Zur vorteilhaften erfindungsgemäßen Weiterentwicklung können den blockcopolymerhaltigen Haftklebemas-
sen Kleharze beigemischt werden. Prinzipiell lassen sich alle in dem entsprechenden Polyacrylatmittelblock P(B) lös-
lichen Harze verwenden. Geeignete Kleharze umfassen unter anderem Kolophonum und Kolophonumderivate (Kolo-
phoniumester, auch durch z. B. Disproportionierung oder Hydrierung stabilisierte Kolophonumderivate), Polyterpen-
harze, Terpenphenolharze, Alkylphenolharze, aliphatische, aromatische und aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoff-
harze, um nur einige zu nennen. Vorrangig werden Harze gewählt, die vorzugsweise mit dem Elastomerblock verträglich
20 sind. Der Gewichtsanteil der Harze am Blockcopolymer beträgt typischerweise bis zu 40 Gew.-%, mehr bevorzugt bis zu
30 Gew.-%.
- [0074] Für eine spezielle Art der Ausführung der Erfindung können auch Harze verwendet werden, die mit dem Poly-
merblock P(A) verträglich sind.
- [0075] Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), Füllstoffe (z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Ti-
tandioxid, Kreide, Voll- oder Hohlgaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbild-
ner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären
Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt werden.
- [0076] Bevorzugt wird die innere Festigkeit (Kohäsion) der Haftklebemasse durch die physikalische Vernetzung der
Polymerblöcke P(A) erzeugt. Die so erhaltene physikalische Vernetzung ist typischerweise thermoreversibel. Für eine
nichtreversible Vernetzung können die Haftklebemassen zusätzlich chemisch vernetzt werden. Hierzu können die acry-
latblockcopolymerhaltigen Haftklebemassen, welche für die erfindungsgemäßen reversiblen Systeme eingesetzt werden,
optional verträgliche Vernetzergänzungsmittel enthalten. Als Vernetzer eignen sich z. B. Metallchelate, multifunktionelle
Isocyanate, multifunktionelle Amine oder multifunktionelle Alkohole. Auch multifunktionelle Acrylate lassen sich vor-
teilhaft als Vernetzer für eine actinische Bestrahlung verwenden.
- [0077] Zur optionalen Vernetzung mit UV-Licht werden den polyacrylathaltigen Blockcopolymeren, welche in den er-
findungsgemäßen Systemen zum Einsatz kommen, UV-absorbierende Photoinitiatoren zugesetzt. Nützliche Photoinitia-
toren, welche sehr gut zu verwenden sind, sind Benzoinether, wie z. B. Benzoinmethylether und Benzoinisopropylether,
substituierte Acetophenone, wie z. B. 2,2-Diethoxyacetophenon (erhältlich als Irgacure 651® von Fa. Ciba Geigy®), 2,2-
Dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanon, Dimethoxyhydroxyacetophenon, substituierte α -Ketole, wie z. B. 2-Methoxy-2-
hydroxypropiophenon, aromatische Sulfonylchloride, wie z. B. 2-Naphthyl sulfonylchlorid, und photoaktive Oxime, wie
z. B. 1-Phenyl-1,2-propandion-2-(O-ethoxycarbonyl)oxim.
- [0078] Die oben erwähnten und weitere einsetzbare Photoinitiatoren und andere vom Typ Norrish I oder Norrish II
können folgenden Reste enthalten: Benzophenon-, Acetophenon-, Benzil-, Benzoin-, Hydroxylalkylphenon-, Phenylcy-
clohexylketon-, Anthrachinon-, Trimethylbenzoylphosphinoxid-, Methylthiophenylmorpholinketon-, Aminoketon-, Az-
abenzoin-, Thioxanthon-, Hexarylbisimidazol-, Triazin-, oder Fluoren, wobei jeder dieser Reste zusätzlich mit einem
oder mehreren Halogenatomen und/oder einer oder mehreren Alkyloxygruppen und/oder einer oder mehreren Amino-
gruppen oder Hydroxygruppen substituiert sein kann. Ein repräsentativer Überblick wird von Fouassier: "Photoinitiation,
Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben.
Ergänzend kann Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints",
Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London zu Rate gezogen werden.
- [0079] Prinzipiell ist es auch möglich, die erfindungsgemäß eingesetzten Haftklebemassen mit Elektronenstrahlen zu
vernetzen. Typische Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scan-
nersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche
Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelhorne, Electron Beam
Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA,
London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise
80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und
100 kGy.

DE 101 53 713 A 1

Selbstklebebänder (Produktaufbauten)

[0080] Die reversiblen Systeme können insbesondere wie folgt aufgebaut sein:

- 5 a) einschichtige Klebstofffolien bestehend aus einer Haftklebeschicht, welche als Basispolymer ein oder mehrere Acrylat-Blockcopolymere enthält.
b) mehrschichtige Klebstofffolien, welche als Haftklebeschicht ein- oder beidseitig eine solche auf Basis von Acrylat-Blockcopolymeren nutzt.

10

a) Einschichtige Produktaufbauten

[0081] Auf Grund der hohen Kohäsion der Acrylatblockcopolymere können acrylatblockcopolymerhaltige Selbstklebestreifen oder -folien aus einer Einzelschicht a (Fig. 1) mit einer Dicke von bis zu mehreren Millimetern hergestellt werden. Infolge der intrinsischen UV-Stabilität benötigen entsprechende Selbstklebestreifen/-folien keine oder nur sehr geringe Mengen an Lichtschutzmitteln. Wasserklar transparente Ausführungsformen hoher Lichtstabilität sind daher leicht zugänglich.

20

b) Mehrschichtaufbauten

[0082] Des weiteren können basierend auf die erfundungsgemäßen Acrylatblockcopolymere enthaltenden reversiblen Systemen mehrschichtige Selbstklebestreifen/-folien genutzt werden, z. B. zweischichtige, dreischichtige oder auch Multischichtsysteme (siehe Fig. 2: Dreischichtaufbau; Fig. 3: Zweischichtaufbau).

[0083] Die erfundungsgemäßen reversiblen Systeme sind gleichfalls nutzbar in Form von Mehrschichtaufbauten, welche Schichten beinhalten, die keine der wie zuvor beschriebenen Acrylatblockcopolymere enthalten. Entsprechende dreischichtige Selbstklebebänder enthalten z. B. eine Mittelschicht b und zwei Deckschichten a und a' (Fig. 2). Schicht b kann beispielsweise Elastomere wie Naturkautschuk, synthetisches Polyisopren, Polybutadien oder thermoplastische Elastomere wie Styrolblockcopolymere (z. B. Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Butadien-Styrol bzw. deren hydrierte Analoga Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol und Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol) bzw. die zu vorgenannten Styrolblockcopolymeren analogen PMMA-haltigen Polymere Poly(MMA-Isopren-MMA), Poly(MMA-Butadien-MMA), Poly(MMA-Ethylen/Propylen-MMA) und Poly(MMA-Ethylen/Butylen-MMA) in reiner oder in mit Harzen und/oder anderen Additiven abgemischter Form enthalten. Weiterhin kann die Mittelschicht b auch Trägerfolien, Schäume, Vliese, Papiere, Metallfolien und weitere üblicher Weise in der Herstellung von Haftklebemassen verwendeten Trägermaterialien eingesetzt werden.

[0084] Die Deckschichten a und a' bestehen aus acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebemassen, wie sie vorstehend beschrieben sind, wobei a und a' von gleichem oder unterschiedlichem Aufbau sein kann. Acrylatblockcopolymerhaltige Deckschichten können unterschiedliche oder gleiche Dicken aufweisen und sind typischerweise mindestens 10 µm, mehr bevorzugt mindestens 25 µm dick.

[0085] Reversible Systeme in Form von Zweischichtsystemen bestehen aus zwei Schichten a und b (Fig. 3).

[0086] Schicht b kann beispielsweise aus Elastomeren wie z. B. Naturkautschuk oder thermoplastischen Elastomeren wie z. B. Acrylatblockcopolymeren oder Styrolblockcopolymeren mit Polydien-Mittelblöcken in reiner oder mit Harzen und/oder anderen Additiven abgemischter Form aufgebaut sein. Schicht b ist insbesondere durch eine Dicke von mindestens 10 µm gekennzeichnet, bevorzugt durch eine Dicke von nicht weniger als 25 µm, mehr bevorzugt durch eine Dicke von nicht weniger als 100 µm.

[0087] Die Deckschicht a besteht aus acrylatblockcopolymerhaltigen Haftklebemassen, wie sie vorstehend beschrieben sind. Die Deckschicht weist typischerweise eine Dicke von nicht weniger als 10 µm, mehr bevorzugt nicht weniger als 25 µm auf.

[0088] Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von haftklebrigen Systemen, welche mindestens eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer enthalten, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweisen und wobei

- 55 – P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
– P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweist,
– die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind,
– und die den Polymerblöckchen P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von ≤ 45 mJ/m² besitzen,

für reversible Verklebungen, insbesondere für Verklebungen auf Papier. Hierbei lässt sich das Klebeband restlos wieder von dem Substrat ablösen, ohne dieses zu beschädigen und ohne Klebstoff-Rückstände auf dem Substrat zu hinterlassen.

[0089] Sehr vorteilhaft wird hier die Haftklebemasse aus Anspruch 1 oder aus einem der Unteransprüche verwendet.

65

DE 101 53 713 A 1

Beispiele

Prüfmethoden

A. Klebkraft

5

[0090] Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte gemäß PSTC-1. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 100 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf eine mit graphischem Papier (Kopierpapier der Firma ROTOKOP, 80 g/m²) abgedeckte PE-Platte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Die Platte wird eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen. 10

B. Klebkraft – Aufziehverhalten

15

[0091] Die Prüfung der Schälfestigkeit (Klebkraft) erfolgte gemäß PSTC-1. Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 100 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird auf eine mit graphischem Papier (Kopierpapier der Firma ROTOKOP, 80 g/m²) abgedeckte PE-Platte durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Nach 72 h Verklebung wird die Platte eingespannt und der Selbstklebestreifen über sein freies Ende an einer Zugprüfmaschine unter einem Schälwinkel von 180° mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/min abgezogen. 20

C. Reversibilität

25

[0092] Auf eine 25 µm dicke PET-Folie wird eine 100 µm dicke Haftklebeschicht aufgebracht. Ein 2 cm breiter Streifen dieses Musters wird mit einer Länge von 15 cm auf sich selbst gefaltet und durch dreimaliges doppeltes Überrollen mittels einer 2 kg Rolle verklebt. Unmittelbar danach werden die Klebeflächen per Hand voneinander getrennt, wobei durch Wahl der Abzugsgeschwindigkeit die Reversibilität der einzelnen Proben beurteilt wird. Der Test wird bestanden, wenn sich die Haftklebefilme ohne Beschädigung und großen Kraftaufwand voneinander trennen lassen. 30

D. Gelpermeationschromatographie (GPC)

35

[0093] Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydisperistät PD erfolgte durch Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0.1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 µ, 10³ Å, ID 8.0 mm × 50 mm verwendet. Zur Auf trennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 µ, 10³ sowie 10⁵ und 10⁶ mit jeweils ID 8.0 mm × 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1.0 ml pro Minute. Es wurde gegen Polystyrol-Standards gemessen. 40

E. Atomic Force Microscopy (AFM)

45

[0094] Die AFM Messungen wurden mit dem Rafterkraftmikroskop Explorer der Fa. Topometrix durchgeführt. Der Scanbereich beträgt lateral 100 µm und 10 µm in z-Richtung. Die Messungen wurden im Pulse Force Mode durchgeführt. (s. D. Sarid, Scanning Force Microscopy, In Oxford Series an Optical Science, M. Lapp, H. Stark, Eds., Oxford University Press 1991). Das Speicheroszilloskop stammt von der Fa. Tektronix, der Cantilever FMR50 von der Fa. Nanosensors ($1 \text{ N m}^{-1} < k_{\text{lever}} < 5 \text{ N m}^{-1}$). 50

Prüfmusterherstellung

45

Herstellung eines RAFT Reglers

55

[0095] Die Herstellung des Reglers Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonats (Formel VIII) erfolgte ausgehend von 2-Phenylethylbromid mit Dischwefelkohlenstoff und Natriumhydroxid nach einer Vorschrift von Synth. Comm., 1988, 18 (13), 1531. Ausbeute 72%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ: 7,20–7,40 ppm (m, 10 H); 3,81 ppm (m, 1 H); 3,71 ppm (m, 1 H); 1,59 ppm (d, 3 H); 1,53 ppm (d, 3 H). 60

Herstellung von Polystyrol (PS)

55

[0096] In einem für die radikalische Polymerisation konventionellem 2 L Reaktor werden unter Stickstoffatmosphäre 362 g Styrol und 3,64 g Regler Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat vorgelegt. Es wird auf 110°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) initiiert. Nach 10 Stunden Reaktionszeit werden 100 g Toluol hinzugegeben. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,1 g Vazo 67® initiiert und weitere 24 Stunden polymerisiert. Während der Polymerisation steigt die Viskosität merklich an. Zur Kompensation werden 150 g Toluol als Endverdünnung nach 48 Stunden hinzugegeben. Zur Aufreinigung wurde das Polymer in 4,5 Liter Methanol gefällt, über eine Fritte abfiltriert und anschließend im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

[0097] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 29.300 \text{ g/mol}$ und $M_w = 35.500 \text{ g/mol}$. 65

DE 101 53 713 A 1

Beispiel 1

- [0098] In einem zweiten Schritt wurden 48,5 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 64 g Stearylmethacrylat, 256 g 2-Ethylhexylacrylat und 100 g Aceton vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,1 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,1 g Vazo 67® gelöst in 10 g Aceton initiiert. Nach 10 Stunden Reaktionszeit wird mit 150 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wird nach 28 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.
[0099] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 99.700 \text{ g/mol}$ und $M_w = 208.000 \text{ g/mol}$.
[0100] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimierte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Masseauftrag bei 100 g/m².
[0101] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

15 Beispiel 2

- [0102] In einem zweiten Schritt wurden 48,5 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 64 g Stearylmethacrylat, 256 g n-Butylacrylat und 100 g Aceton vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,1 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,1 g Vazo 67® gelöst in 10 g Aceton initiiert. Nach 10 Stunden Reaktionszeit wird mit 150 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wird nach 28 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.
[0103] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 131.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 279.000 \text{ g/mol}$.
[0104] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimierte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Masseauftrag bei 100 g/m².
[0105] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

30 Beispiel 3

- [0106] In einem zweiten Schritt wurden 48,5 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 96 g Stearylacrylat, 222,4 g 2-Ethylhexylacrylat, 1,6 g Acrylsäure und 100 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 1,5 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,15 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 3 Stunden, 4,75 Stunden, 6 Stunden und 6,5 Stunden Reaktionszeit wird mit jeweils 50 g Aceton verdünnt. Die Polymerisation wird nach 24 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.
[0107] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 108.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 223.000 \text{ g/mol}$.
[0108] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimierte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Masseauftrag bei 100 g/m².
[0109] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

45 Beispiel 4

- [0110] In einem zweiten Schritt wurden 59 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 94,1 g Stearylacrylat, 174,7 g 2-Ethylhexylacrylat und 100 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 1,5 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,15 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 3,5 Stunden wird mit 50 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) verdünnt, nach 4,5 Stunden mit 50 g Aceton, nach 6,5 Stunden mit 70 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) und nach 7,5 Stunden mit 50 g Aceton. Die Polymerisation wird nach 24 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.
[0111] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 112.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 237.000 \text{ g/mol}$.
[0112] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimierte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Masseauftrag bei 100 g/m².
[0113] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B, C und E durchgeführt.

60 Beispiel 5

- [0114] In einem zweiten Schritt wurden 84 g Polystyrol PS in einem für radikalische Polymerisationen konventionellen Reaktor mit 93 g Stearylacrylat, 173 g 2-Ethylhexylacrylat und 100 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) vermischt. Nach einer halben Stunde Inertisieren unter Stickstoffgas wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,15 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 1,5 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,15 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 4 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,15 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 5 Stunden Reaktionszeit wird mit weiteren 0,2 g Vazo 67® gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 7 und 8 Stunden wird mit jeweils 100 g Aceton/Siedegrenzenbenzin 60/95 (1 : 1) verdünnt. Die Polymerisation wird nach 30 Stunden Reaktionszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunterverdünnt.

DE 101 53 713 A 1

onszeit durch Abkühlen abgebrochen und durch Zugabe mit Siedegrenzenbenzin 60/95 auf 30% herunter-verdünnt.
[0115] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 87.000 \text{ g/mol}$ und $M_w = 166.000 \text{ g/mol}$.

[0116] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimerte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet.

[0117] Nach dem Trocknen lag der Masseauftrag bei 100 g/m².

[0118] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B, C und E durchgeführt.

Beispiel 6

[0119] In einem für die radikalische Polymerisation konventionellem 2 L Reaktor werden unter Stickstoffatmosphäre 40 g Acrylsäure, 40 g 2-Ethylhexylacrylat, 1,2 g Regler Bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonat und 80 g Aceton vorgelegt. Es wird auf 60°C Innentemperatur erhitzt und mit 0,2 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton initiiert. Nach 1,5 Stunden Reaktionszeit wird mit 0,2 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton nachinitiiert. Nach 5 und 7 Stunden Reaktionszeit wird mit jeweils 50 g Aceton verdünnt.

[0120] Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird eine Probe entnommen.

[0121] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 30.100 \text{ g/mol}$ und $M_w = 35.300 \text{ g/mol}$.

[0122] Die Polymerisation wird im gleichen Reaktor nach 24 h Reaktionszeit fortgesetzt. Zum Polymer werden 320 g 2-Ethylhexylacrylat, 80 g Aceton und 20 g Isopropanol hinzugegeben. Nach 24,75 Stunden Reaktionszeit wird mit 0,2 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton nachinitiiert. Nach 28,5 und 32 Stunden wird mit jeweils 50 g Aceton verdünnt. Nach 48 Stunden wird mit 0,2 g Vazo 67® (DuPont) gelöst in 5 g Aceton nachinitiiert. Nach 55,5 Stunden werden 20 g Aceton hinzugegeben und nach 72 Stunden wird die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur abgebrochen.

[0123] Die Durchführung der Gelpermeationschromatographie (Test D) gegen Polystyrol Standards ergab $M_N = 41.900 \text{ g/mol}$ und $M_w = 77.400 \text{ g/mol}$.

[0124] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde das Polymer auf eine 25 µm dicke geprimerte PET-Folie aus Lösung ausgestrichen, anschließend 10 Minuten bei 120°C getrocknet. Nach dem Trocknen lag der Masseauftrag bei 100 g/m².

[0125] Zur klebtechnischen Überprüfung wurden die Testmethoden A, B und C durchgeführt.

Ergebnisse

[0126] Als Beispiele seien im folgenden noch mal zur Übersicht die Zusammensetzungen der einzelnen Polymere in Tabelle 1 zusammengefasst:

DE 101 53 713 A 1

Tabelle 1

Beispiel	Materialien		
1	[PS]-[P80%-EHA-co-20%SMA]-[PS]		
	6.5%	87%	6.5%
2	[PS]-[P80%-BA-co-20%SMA]-[PS]		
	6.5%	87%	6.5%
3	[PS]-[P69.5%-EHA-co-30%SA-co-0.5%AS]-[PS]		
	6.5%	87%	6.5%
4	[PS]-[P65%-EHA-co-35%SA]-[PS]		
	9%	82%	9%
5	[PS]-[P65%-EHA-co-35%SA]-[PS]		
	12%	76%	12%
6	[P50%-EHA-co-50%AS]-[PEHA]-[P50%-EHA-co-50%AS]		
	10%	80%	10%

PS = Polystyrol

[] = Polymerblock

EHA = 2-Ethylhexylacrylat

SMA = Stearylmethacrylat

BA = n-Butylacrylat

SA = Stearylacrylat

AS = Acrylsäure

% = Gewichtsprozent

[0127] Die in Tabelle 1 angegebenen Werte jeweils unterhalb der Polymerzusammensetzung beziehen sich auf die gewichtsprozentuale Zusammensetzung der einzelnen Polymerblöcke. Polystyrol liegt in den Beispielen 1 bis 5 immer als Homopolymererendblock vor. Variert wurde nur der prozentuale Anteil am Gesamtpolymer. In den Beispielen 1 bis 3 wurde die Zusammensetzung des Mittelblocks variiert. Beide Variationen führen durch die Veränderung der Oberflächenspannung der einzelnen Polymere, durch die unterschiedlichen Molekulargewichte sowie der unterschiedlichen starken Ausbildung von Hartblockdomänen zu veränderten klebtechnischen Eigenschaften.

[0128] In Beispiel 6 wurden die Endblöcke Polystyrol durch ein Copolymerisat aus 50% Acrylsäure und 50% 2-Ethylhexylacrylat substituiert. Der Mittelblock besteht aus reinem Poly-2-Ethylhexylacrylat.

[0129] Zunächst wurden die klebtechnischen Eigenschaften dieser Blockcopolymeren bestimmt. In der folgenden Tabelle 2 sind die Ergebnisse dargestellt.

55

60

65

Tabelle 2

Beispiel	KK auf Papier sofort [N/cm]	KK auf Papier nach 72 h [N/cm]	Reversibilität von sich selbst
1	3,7	4,3	sehr gut
2	4,2	4,6	sehr gut
3	3,4	3,2	gut
4	1,7	1,6	sehr gut
5	0,5	0,2	sehr gut
6	0,6	0,6	gut

KK = Klebkraft in N/cm

Alle Muster bestanden den Test der Reversibilität. Mit der Beurteilung sehr gut und gut wurde nur der sensorische Kraftaufwand der Prüfperson beurteilt, der benötigt wurde, um die Klebestreifen voneinander zu trennen

[0130] Die in der Tabelle 2 aufgelisteten Daten verdeutlichen, daß sich die Polymere als sehr reversible Haftklebemassen einsetzen lassen. Der Test der Reversibilität von sich selbst stellt dabei höchste Anforderungen an die Haftklebemasse und wird von den Beispielen 1 bis 6 klar bestanden. Wenn eine Haftklebemasse diesen Test besteht, so ist sie auch reversibel von Substraten wie Stahl, Polyethylen, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat und vielen anderen Kunststoffen und Werkstoffen ablösbar. Das besondere an diesen Beispielen ist, daß die im Sinne der erfindungsgemäßen Haftklebesysteme eingesetzten Haftklebemassen nicht zusätzlich vollflächig vernetzt wurden und ohne eine zuvor oder anschließende Strukturierung beschichtet wurden. Zudem ist der gewählte Masseauftrag von 100 g/m² für reversible Massen sehr hoch.

[0131] Ein weiterer schwieriger Test für reversible Haftklebemassen ist die Verklebung auf Papier, da hier beim Entfernen von Haftklebebändern sehr häufig Ausrisse beobachtet werden. Daher wurden die Beispiele 1 bis 6 ebenfalls auf konventionellem graphischem Papier verklebt und die Klebkraft auf diesem Substrat bestimmt. Alle 6 Beispiele zeigten keine Ausrisse bei einer festgelegten Abzugsgeschwindigkeit von 300 mm/min. Weiterhin verdeutlichen die Klebkräfte, dass durch Wahl der Polymerblöcke sowie deren Zusammensetzung und gewichtsprozentualen Zusammensetzung des gesamten Systems die Klebkräfte auf Papier gesteuert werden können. Da in der Regel Verklebungen für einen längeren Zeitraum vorgenommen werden, wurde ebenfalls das Aufziehverhalten bei Raumtemperatur beurteilt. In diesem Test wurden die Haftklebemassen für 72 h unter Normbedingungen (23°C, 50% Luftfeuchtigkeit) verklebt und anschließend die Klebkraft auf dem selben graphischen Papier bestimmt. Der Vergleich an den Frischwerte zeigt, daß die reversiblen erfindungsgemäßen Polymere ebenfalls ein nur sehr geringes Aufziehverhalten aufweisen, da die Klebkräfte kaum oder gar nicht über die Zeit ansteigen. Weiterhin wurden in diesem Test ebenfalls keine Papierausrisse festgestellt.

[0132] Zur Klärung dieses Verhaltens wurden von zwei ausgewählten Beispielen AFM-Aufnahmen angefertigt. Die AFM-Methode wird in Test E sowie der dort zitierten Literatur erklärt. Die Methode tastet mit einem Cantilever die Haftklebemassoberfläche ab und differenziert über die Kraft, die benötigt wird, um die Cantilever-Spitze in die Haftklebemasse einzudrücken und wieder herauszuziehen, zwischen harten und weichen Domänen. Die Beispiele 4 und 5 wurden einem solchen Test unterzogen und die erhaltenen Bilder sind in der Abb. 4 und 5 dargestellt.

[0133] Die Abb. 4 und 5 verdeutlichen die Oberflächenstruktur der erfindungsgemäßen Polymere. Die dargestellten hellen Bereiche stellen die Hartblöcke dar, die dunklen Segmente die Weichblöcke. Die Polymere sind im Topographie-Modus dargestellt. In beiden AFM-Abbildungen ist zu erkennen, dass sich ein mikrophasensepariertes System ausgebildet hat. Durch die harten Domänen entsteht eine Art "Siebdruckeffekt". Durch die Selbstorganisation stellt sich der "Siebdruck" von selbst ein. Die Hartdomänengröße kann durch den Gewichtsanteil des Hartblockpolymers gesteuert werden. Die abgebildeten Domänen besitzen einen Durchmesser von ca. 10 bis 20 nm. Eine solche Nanostrukturierung mit technischen Mitteln zu erreichen, ist äußerst aufwendig. Daher weist dieses Verfahren klare Vorteile gegenüber den in dem Stand der Technik aufgelisteten Verfahren. Weiterhin kann die Reversibilität der Hartblockdomänen durch Herabsetzen der Oberflächenspannung noch weiter gesteigert werden.

[0134] Die erfindungsgemäßen Haftklebesysteme zeichnen sich durch Haftklebemassen aus, welche reversibel aus sich selbst heraus sind (vgl. Test C). Es kommt zur Ausbildung gut haftklebender neben nicht oder kaum klebenden Domänen. Es lassen sich zwei Haftklebemassen masseseitig verkleben und dann ohne weitere Beschädigung wieder lösen. Die Reversibilität resultiert dabei bevorzugt durch eine selbstorganisierte Mikrophasenseparation der auf dem Blockcopolymer basierenden Haftklebemasse. Die Entfernung der Haftklebemasse vom Substrat erfolgt rückstandsfrei und ohne Zerstörung des Substrats, beispielsweise von Papier.

Patentansprüche

1. Haftklebesysteme für reversible Verklebungen, mindestens enthaltend eine Haftklebemasse auf Basis von zu mindest einem Blockcopolymer, wobei die Gewichtsanteile der Blockcopolymer in Summe zumindest 50% der Haftklebemasse ausmachen, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-

DE 101 53 713 A 1

)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweisen und wobei

5 P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,
P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweist,
die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind,
dadurch gekennzeichnet, daß

10 die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächen-
spannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

2. Haftklebesysteme nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Aufbau zumindest eines Blockcopolymers
durch eine oder mehrere der folgenden allgemeinen Formeln beschrieben werden kann:

15 P(A)-P(B)-P(A) (I)

P(B)-P(A)-P(B)-P(A)-P(B) (II)

[P(B)-P(A)]_nX (III)

20 [P(B)-P(A)]_nX[P(A)]_m, (IV),

wobei n = 3 bis 12, m = 3 bis 12 und X einen multifunktionellen Verzweigungsbereich darstellt

25 wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A re-
präsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis
+175°C aufweisen,

wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B re-
präsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis
+10°C aufweisen

30 die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächen-
spannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

35 3. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumin-
dest ein Blockcopolymer einen symmetrischen Aufbau derart aufweist, daß in der Kettenlänge und/oder der chemi-
schen Struktur identische Polymerblöcke P(A) und/oder daß in der Kettenlänge und/oder der chemischen Struktur
identische Polymerblöcke P(B) vorliegen.

40 4. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumin-
dest ein Blockcopolymer eines oder mehrere der folgenden Kriterien aufweist:

– eine Molmasse M_n zwischen 10.000 und 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 30.000 und 400.000 g/mol, be-
sonders bevorzugt zwischen 50.000 und 300.000 g/mol,

45 – eine Polydispersität D = M_w/M_n von nicht mehr als 3,

einen Anteil der Polymerblöcke P(A) zwischen 5 und 49 Gew.-%, bevorzugt zwischen 7, 5 und 35 Gew.-%,
insbesondere zwischen 10 und 30 Gew.-% bezogen auf die Triblockcopolymerzusammensetzung

– eine oder mehrere aufgepropfte Seitenketten.

50 5. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Ver-
hältnis der Kettenlängen der Polymerblöcke P(A) zu denen der Polymerblöcke P(B) so gewählt wird, daß die Poly-
merblöcke P(A) als disperse Phase ("Domänen") in einer kontinuierlichen Matrix der Polymerblöcke P(B) vorlie-
gen, insbesondere als kugelförmige oder verzerrt kugelförmige oder zylinderförmige Domänen.

55 6. Reversible Systeme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
die Haftklebemasse ein Polymerblend eines oder mehrerer Blockcopolymere entsprechend den vorstehenden An-
sprüchen darstellt mit zumindest einem Diblockcopolymer P(A)-P(B),

wobei die Polymerblöcke P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren A re-
präsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis
+175°C aufweisen,

wobei die Polymerblöcke P(B) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus den Monomeren B re-
präsentieren, wobei die Polymerblöcke P(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis
+10°C aufweisen,

und wobei die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine
Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen,

und/oder mit zumindest einem Polymeren P'(A) und/oder P'(B),

60 wobei die Polymere P'(A) Homo- und/oder Copolymer aus den Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymere
P'(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen,

wobei die Polymere P'(B) Homo- und/oder Copolymer aus den Monomeren B repräsentieren, wobei die Polymere
P'(B) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweisen,

wobei die Polymere P'(A) beziehungsweise P'(B) bevorzugt mit den Polymerblöcken P(A) beziehungsweise P(B)
mischbar sind,

und wobei die Polymere P'(A) und P'(B) eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen.

65 7. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumin-
dest ein Diblockcopolymer eines oder mehrere der folgenden Kriterien aufweist:

DE 101 53 713 A 1

- eine Molmasse M_n zwischen 5.000 und 600.000 g/mol, bevorzugt zwischen 15.000 und 400.000 g/mol, besonders bevorzugt zwischen 30.000 und 300.000 g/mol,
 - eine Polydispersität $D = M_w/M_n$ von nicht mehr als 3,
 - einen Anteil der Polymerblöcke P(A) zwischen 3 und 50 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 35 Gew.-% bezogen auf die Diblockcopolymerszammensetzung.
 - eine oder mehrere aufgepropfte Seitenketten.
8. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Monomere B für die Polymerblöcke P(B) und/oder für die Polymere P'(B) Verbindungen aus den folgenden Gruppen gewählt werden:
- 75 bis 100 Gew.-% Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurederivate der allgemeinen Struktur (VI).
- 10
- $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R}^1)(\text{COOR}^2)$ (VI)
- wobei $\text{R}^1 = \text{H}$ oder CH_3 und $\text{R}^2 = \text{H}$ oder lineare, verzweigte oder ringförmige, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 30, insbesondere mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt,
- 15
- 0 bis 25 Gew.-% Vinylverbindungen, welche bevorzugt funktionelle Gruppen enthalten
9. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Haftklebemasse Klebharze beigemischt sind, insbesondere solche, die mit den Polymerblöcken P(B) verträglich sind, bevorzugt zu einem Gewichtsanteil bis zu 40 Gew.-%, sehr bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Haftklebemasse, und/oder daß der Haftklebemasse Weichmacher, Füllstoffe, Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel zugesetzt sind.
- 20
10. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch einen einschichtigen Produktaufbau, wobei die Schicht aus einer Haftklebemasse entsprechend einem der vorangehenden Ansprüche besteht.
11. Haftklebesysteme nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch einen mehrschichtigen Produktaufbau, insbesondere einem zwei- oder dreischichtigen Produktaufbau, wobei zumindest eine der Schichten aus einer Haftklebemasse entsprechend einem der vorangehenden Ansprüche besteht und bevorzugt eine Dicke von mindestens 10 µm, besonders bevorzugt von mindestens 25 µm aufweist, und wobei bevorzugt eine der weiteren Schichten aus einem Elastomer besteht.
- 25
12. Haftklebesysteme nach zumindest einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch zumindest eine Trägerschicht.
13. Verwendung von haftklebrigen Systemen, welche mindestens eine Haftklebemasse auf Basis von zumindest einem Blockcopolymer enthalten, wobei zumindest ein Blockcopolymer zumindest teilweise auf Basis von (Meth-)Acrylsäurederivaten zusammengesetzt ist, wobei weiterhin zumindest ein Blockcopolymer mindestens die Einheit P(A)-P(B)-P(A) aus wenigstens einem Polymerblock P(B) und wenigstens zwei Polymerblöcken P(A) aufweisen und wobei
- P(A) unabhängig voneinander Homo- oder Copolymerblöcke aus Monomeren A repräsentieren, wobei die Polymerblöcke P(A) jeweils eine Erweichungstemperatur im Bereich von +20°C bis +175°C aufweisen, P(B) einen Homo- oder Copolymerblock aus Monomeren B repräsentiert, wobei der Polymerblock P(B) eine Erweichungstemperatur im Bereich von -130°C bis +10°C aufweist,
- 40
- die Polymerblöcke P(A) und P(B) nicht homogen miteinander mischbar sind, und die den Polymerblöcken P(A) und P(B) entsprechenden (Co)Polymere P*(A) und P*(B) jeweils eine Oberflächenspannung von $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$ besitzen, für reversible Verklebungen.
14. Verwendung nach Anspruch 13 für Verklebungen auf Papier.
- 45
15. Verwendung nach zumindest einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Haftklebemasse zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12 entspricht.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leerseite -

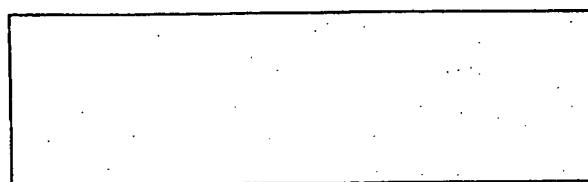
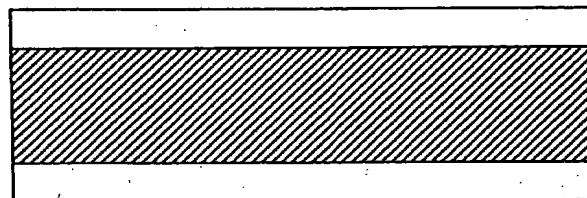
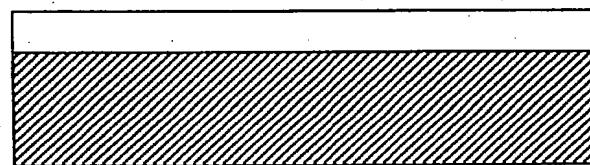


Fig. 1



a
b
a'

Fig. 2



a
b

Fig. 3

BEST AVAILABLE COPY

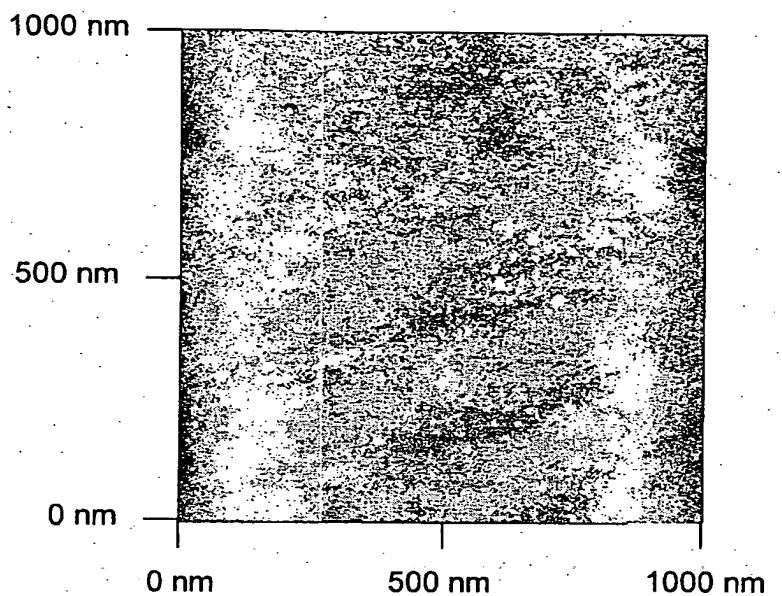


Fig. 4

BEST AVAILABLE COPY

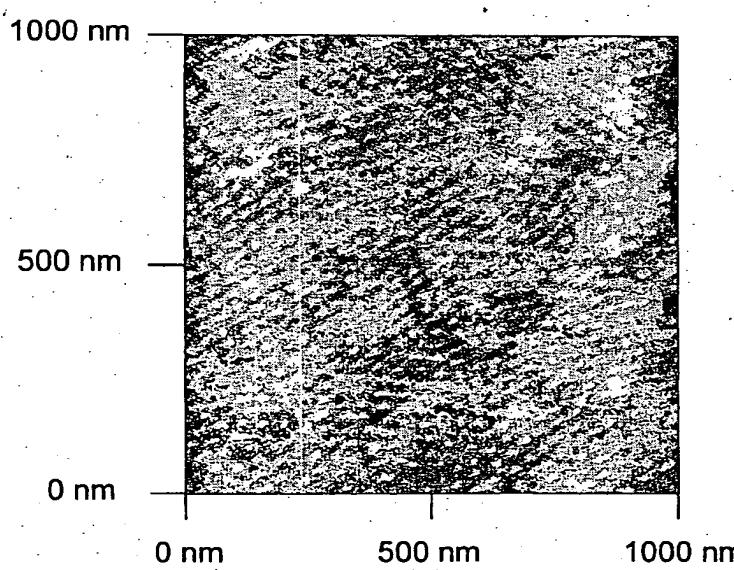


Fig. 5



US 20030119970A1

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2003/0119970 A1**
Husemann et al. (43) **Pub. Date:** **Jun. 26, 2003**

(54) **REVERSIBLE PSAS BASED ON ACRYLIC
BLOCK COPOLYMERS**

(52) **U.S. Cl.** **524/505; 524/515**

(76) Inventors: **Marc Husemann**, Hamburg (DE);
Thilo Dollase, Hamburg (DE)

(57)

ABSTRACT

Correspondence Address:

WILLIAM GERSTENZANG
NORRIS, MC LAUGHLIN & MARCUS, P.A.
220 EAST 42ND STREET, 30TH FLOOR
NEW YORK, NY 10017 (US)

(21) Appl. No.: **10/201,411**

(22) Filed: **Jul. 22, 2002**

(30) Foreign Application Priority Data

Oct. 31, 2001 (DE)..... 101 53 713.1

Publication Classification

(51) Int. Cl.⁷ **C08L 53/00**

A pressure sensitive adhesive system for reversible bonds, comprising at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, the weight fractions of the block copolymers accounting in total for at least 50% of the pressure sensitive adhesive, at least one block copolymer being composed at least in part on the basis of (meth)acrylic acid derivatives, additionally at least one block copolymer comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C., and the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

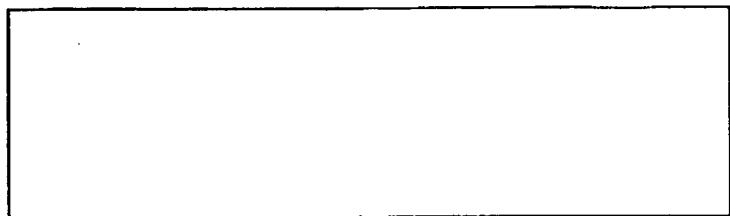


Fig. 1

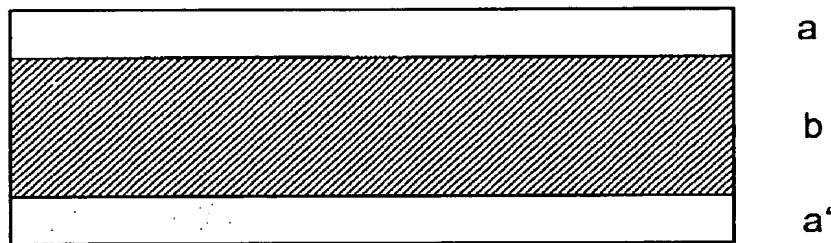


Fig. 2

BEST AVAILABLE COPY

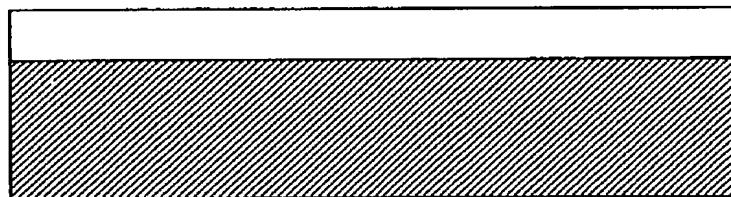
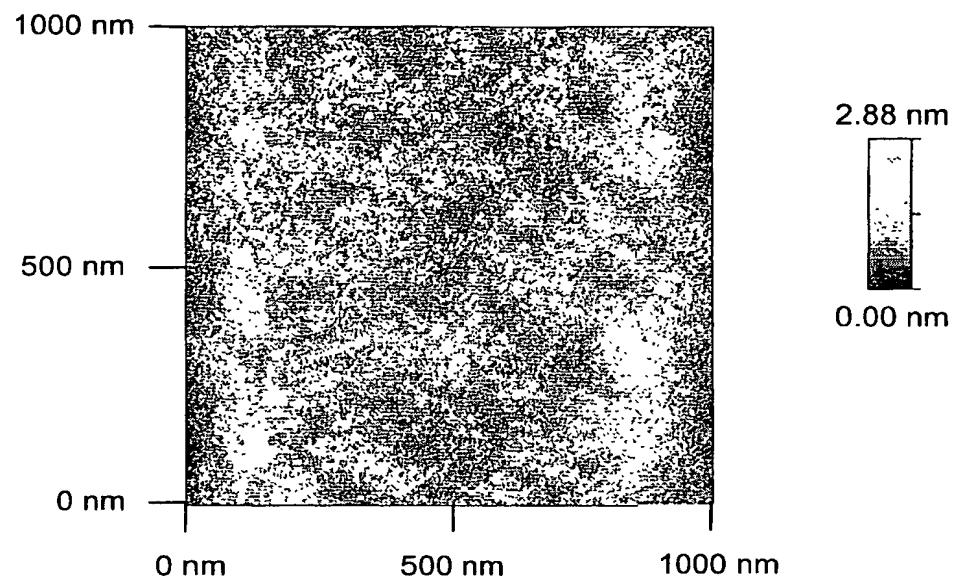


Fig. 3

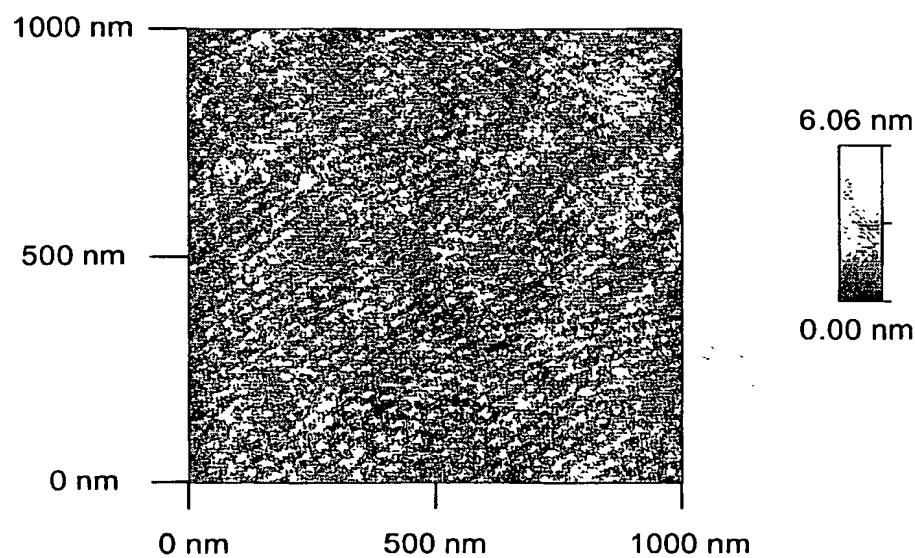
THIS PAGE BLANK (USPTO)



AFM image of Example 4

Fig. 4

BEST AVAILABLE COPY



AFM image of Example 5

Fig. 5

THIS PAGE BLANK (USP10)

REVERSIBLE PSAS BASED ON ACRYLIC BLOCK COPOLYMERS

[0001] The invention relates to pressure sensitive adhesives (PSAs) which comprise at least one PSA based on at least one block copolymer and can be removed reversibly from paper.

BACKGROUND OF THE INVENTION

[0002] Reversible pressure sensitive adhesives are used very diversely for a very wide variety of applications. A basic prerequisite is that these PSA tapes can be removed again from the various substrates after bonding, even when the bond has been in place for a long time. Moreover, the PSA tapes ought to be removable without residue and without damaging the substrate. Examples of commercial applications include adhesive masking tapes, labels, sticky memo notes, plasters, and protective films. The bonds are made to a wide variety of substrates, such as metal, plastic, skin or paper, for example. The term "reversible" should be understood below as relating to the possibility of redetaching a PSA strip from a substrate without destruction. The greatest challenge in this respect is that of adhesive bonding to paper, since paper tends readily to tearing when the PSA tape is removed.

[0003] As a result of the multiplicity of commercial applications, a variety of routes have been taken to preparing reversible PSAs. One fundamental route is the structuring of the PSA, where the reversibility is produced by a reduction in the surface area of pressure sensitive adhesion. One possibility for this route is described in WO 85/04602 A1. There, a PSA tape of given bond strength is taken, the bond area is reduced by means of a special pattern/structure, and hence the bond strength of the PSA tape is lowered.

[0004] A similar route has been described in U.S. Pat. No. 4,587,152. There, a pressure sensitive adhesive sheet was produced in a screen printing process. The pressure sensitive adhesion properties can be controlled in accordance with the structure produced.

[0005] U.S. Pat. No. 5,194,299 applies PSA islands, for which the spray process is preferably employed. From 10 to 85% of the area are therefore covered by the PSA. Here, furthermore, the technical adhesive properties can be controlled by the population density of these islands.

[0006] U.S. Pat. No. 4,889,234 claims PSA labels. Here again, the surface area of pressure sensitive adhesion is reduced by generating a structure in the adhesive.

[0007] The abovementioned technologies all make use of the same technique. The surface area of pressure sensitive adhesion acquires reversible bonding properties through a reduction in the active surface area of pressure sensitive adhesion. The area is reduced in turn by means of different technical coating methods, such as screen printing, spray coating or microstructuring, for example. However, no coating methods have been described in which PSAs, directly following conventional coating from solution or from the melt, undergo transition to a system composed of tacky and nontacky segments. Moreover, there is always a need for an additional process for structuring.

[0008] In addition to structuring by means of coating/patterning, a structure may likewise be achieved, and hence

the reversibility of a PSA obtained, by means of targeted crosslinking. U.S. Pat. No. 4,599,265 describes acrylic PSAs which are crosslinked in segmented fashion. For this process it is likewise possible to employ a conventional solvent coating, although the subsequent structuring by crosslinking is technically very complex.

[0009] U.S. Pat. No. 6,123,890, for its part, describes a microstructured PSA tape with very good repositionability, and an associated production process. In the production process described the PSA is applied to a structured "molding tool" where it adopts the structure, before being applied with the unchanged structure to a substrate. The structured PSA tape is hence produced in a transfer process.

[0010] This process as well, relative to the abovementioned processes and polymers, has the disadvantage that structuring must be performed solely by means of a technical pattern.

[0011] In addition to structuring, there is a further approach to the production of reversible PSAs. Generally, there is the possibility of chemically modifying PSAs so that the bond strength falls. One chemical solution is provided by PSA tapes with grafted polysiloxane units, described in U.S. Pat. No. 4,693,935. Although this method does offer a polymer with reversibility, the technical adhesive properties are difficult to control.

[0012] Accordingly, the need exists for a reversible pressure sensitive adhesive which combines the approaches of chemical modification with those of technical structuring. Simple industrial processes favor conventional solvent coating or coating from the melt.

[0013] It is an object of this invention, therefore, to provide improved, reversibly bondable pressure sensitive adhesive tapes which exhibit the disadvantages of the prior art only to a reduced extent if at all.

SUMMARY OF THE INVENTION

[0014] Surprisingly, and unforeseeably for the skilled worker, this object is achieved by the pressure sensitive adhesives of the invention such as they are depicted in the main claim and in the subclaims. A pressure sensitive adhesive (PSA) of this kind is able automatically, without technical modification, through self-organization, to form tacky and nontacky segments. The claims further relate to the use of such PSAs.

DETAILED DESCRIPTION

[0015] A feature of these systems is that they are based on a pressure sensitive adhesive, itself based on acrylic block copolymers, which meets the abovementioned specifications and is notable in particular for the following criteria:

[0016] possibility of using a large number of monomers for synthesizing the PSA, so that a broad palette of pressure sensitive adhesion properties can be set by means of the chemical composition,

[0017] frequent reusability of the PSA tapes,

[0018] enablement of the production of thick, highly cohesive PSA layers without additional crosslinking, such as may be necessary for repositionable PSA tapes,

THIS PAGE BLANK (USP10)

[0019] possibility of choice in the use of comonomers, which permits the thermal shear strength to be controlled and, in particular, a persistently good cohesion and thus holding power at high temperature (>+60° C.),

[0020] reversibility on different surfaces, allowing bonds to be made to paper in particular.

[0021] The systems of the invention based on acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives that are provided by this invention feature residueless and nondestructive detachment.

[0022] Reversible systems here and below are single-sidedly or double-sidedly pressure sensitively adhesive self-adhesive sheets and self-adhesive strips which are used for fixing on a material or for fixing two materials to one another and in the case of which residueless and nondestructive redetachment can take place even following prolonged bonding.

[0023] The main claim relates accordingly to pressure sensitive adhesive systems for reversible bonds, comprising at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, the weight fractions of the block copolymers accounting in total for at least 50% of the pressure sensitive adhesive, at least one block copolymer being composed at least in part on the basis of (meth)acrylic acid derivatives, additionally at least one block copolymer comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), where

[0024] P(A) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

[0025] P(B) represents a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

[0026] the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another, and

[0027] the (co)polymers P*(A) and P*(B) corresponding to the polymer blocks P(A) and P(B) each possessing a surface tension of □ 45 mJ/m².

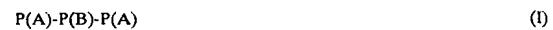
[0028] Reference to the (co)polymers P*(A) and P*(B) is to those homopolymers or copolymers which possess a construction and a chemical structure corresponding to the associated polymer blocks P(A) and P(B), respectively, but without being attached as a block to one or more further blocks. In the (co)polymers P*(A) and P*(B), the linking sites to further polymer blocks that are present in the polymer blocks are satisfied, in particular by hydrogen.

[0029] The softening temperature in this context is the glass transition temperature in the case of amorphous systems and the melting temperature in the case of semicrystalline polymers. Glass temperatures are reported as results of quasistatic methods such as differential scanning calorimetry (DSC), for example.

[0030] The surface tension is measured against air under standard conditions: that is at 50% atmospheric humidity, a

temperature of 23° C., and atmospheric pressure. Surface tensions of adhesives can be determined by investigating the wetting and dewetting behavior of a test substance of known surface tension on a test strip. Contact angle measurements in particular provide very useful information. As a general literature reference for surface tensions, reference may be made to A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, 5th ed., 1990, Wiley, New York.

[0031] Reversible systems which have been found particularly advantageous in the context of the invention are those wherein the construction of at least one block copolymer can be described by one or more of the following general formulae:



[0032] where n=3 to 12, m=3 to 12, and X is a polyfunctional branching unit, i.e., a chemical building block via which different polymer arms are linked to one another;

[0033] where the polymer blocks P(A) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of the monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

[0034] where the polymer blocks P(B) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of the monomers B, the polymer blocks P(B) each having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

[0035] and where the (co)polymers P*(A) and P*(B) corresponding to the polymer blocks P(A) and P(B) each possess a surface tension of □ 45 mJ/m².

[0036] With preference two or more, with particular preference all, of the polymer blocks can be described in accordance with one or more of the formulae (I) to (IV).

[0037] The polymer blocks P(A) as described in the main claim or in the advantageous embodiments can comprise polymer chains of a single monomer type from group A, or copolymers of monomers of different structures from group A. In particular, the monomers A used can vary in their chemical structure and/or in the length of the side chain. The polymer blocks therefore span the range between completely homogeneous polymers, via polymers composed of monomers of identical chemical parent structure but differing in chain length, and those with the same number of carbons but different isomerism, through to randomly polymerized blocks composed of monomers of different length with different isomerism from group A. The same applies to the polymer blocks P(B) in respect of the monomers from group B. The unit P(A)-P(B)-P(A) may be either symmetrical [corresponding to P¹(A)-P(B)-P²(A) where P¹(A)=P²(A)] or asymmetric [corresponding, for instance, to the formula P³(A)-P(B)-P⁴(A) where P³(A) □ P⁴(A), but where both P³(A) and P⁴(A) are each polymer blocks as defined for P(A) in construction. An advantageous configuration is one in which the block copolymers have a symmetrical construction such that there are polymer blocks P(A) identical in chain length and/or chemical structure and/or there are

THIS PAGE BLANK (USPTO)

polymer blocks P(B) identical in chain length and/or chemical structure. P³(A) and P⁴(A) may differ in particular in their chemical composition and/or in their chain length.

[0038] As monomers for the elastomer block P(B) it is advantageous to use acrylic monomers. For this it is possible in principle to use all acrylic compounds which are familiar to the skilled worker and suitable for synthesizing polymers. It is preferred to choose monomers which, even in combination with one or more further monomers, produce polymer block P(B) glass transition temperatures of less than +10° C. and lower the surface tension. Accordingly, it is possible with preference to choose the vinyl monomers. In accordance with the comments made above and below, in order to obtain a polymer glass transition temperature T_G of T_G ≤ 10° C., the monomers are very preferably selected such, and the quantitative composition of the monomer mixture is advantageously selected such, that in accordance with equation (G1) (in analogy to the Fox equation, cf. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) the polymer develops the desired T_G.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

[0039] In this equation, n represents the serial number of the monomers used, w_n the mass fraction of the respective monomer n (% by weight), and T_{G,n} the respective glass transition temperature of the homopolymer of the respective monomer n in K.

[0040] The polymer blocks P(B) are advantageously prepared using from 75 to 100% by weight of acrylic and/or methacrylic acid derivatives of the general structure



[0041] where R¹=H or CH₃ and R²=H or linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated alkyl radicals having from 1 to 30, in particular from 4 to 18, carbon atoms and where appropriate from 0 to 25% by weight of vinyl compounds (VI) which in favorable cases contain functional groups.

[0042] Acrylic monomers used with great preference for compound (V) as components for polymer blocks P(B) comprise acrylic and methacrylic alkyl esters having alkyl groups composed of from 4 to 18 carbon atoms. Specific examples of such compounds, without wishing to be restricted by this enumeration, include n-butyl acrylate, n-pentyl acrylate, n-hexyl acrylate, n-heptyl acrylate, n-octyl acrylate, n-nonyl acrylate, lauryl acrylate, stearyl acrylate, stearyl methacrylate, branched isomers thereof, such as 2-ethylhexyl acrylate and isoctyl acrylate, for example, and also cyclic monomers such as cyclohexyl acrylate or norbornyl acrylate and isobornyl acrylate, for example.

[0043] As an option, it is also possible to use vinyl monomers from the following groups as monomers (VI) for polymer blocks P(B): vinyl esters, vinyl ethers, vinyl halides, vinylidene halides, and also vinyl compounds which comprise aromatic cycles and heterocycles in α position. Here too, mention may be made, by way of example, of selected monomers which can be used in accordance with the invention: vinyl acetate, vinylformamide, vinylpyridine, ethyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, butyl vinyl ether, vinyl chloride, vinylidene chloride, and acrylonitrile.

[0044] Particularly preferred examples of suitable vinyl-containing monomers (VI) for the elastomer block P(B) further include hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl methacrylate, N-methylolacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, allyl alcohol, maleic anhydride, itaconic anhydride, itaconic acid, benzoin acrylate, acrylated benzophenone, acrylamide, and glycidyl methacrylate, to name but a few.

[0045] For the reversibility of the PSA, the surface tension of the individual polymer blocks is essential. Examples of the surface tensions of individual polymers are: poly-n-butyl acrylate with 28 mJ/m², polystyrene with 36 mJ/m², polymethyl acrylate with 41 mJ/m², and polymethyl methacrylate with 41 mJ/m². The monomers are selected in accordance with the surface tension of the individual monomers, these being below 45 mJ/m². (Regarding surface tension as a physical basis for the surface structure of polymer blends and block copolymers, see F. Garbassi, M. Morra, E. Occhiello, *Polymer Surfaces*, 1998, Wiley, New York)

[0046] Within the examples, polymers are described in which the surface tension of the polymer block P(A) is greater than that of the polymer block P(B). This is a preferred version of the invention. This invention also provides, however, a version wherein the surface tension of the polymer block P(A) is less than or equal to that of the polymer block P(B).

[0047] It is generally known of multiphase polymer systems such as polymer blends and microphase-separated block copolymers, composed in the simplest case of two types of monomer, that the phase of lower surface energy accumulates at a polymer/air interface. Given appropriate combination of the pairings of monomers used, this may lead to a complete surface occupation by one phase. In general, however, an accumulation of this phase in comparison with the composition only arises in bulk. Since the adhesive properties of a PSA depend, among other factors, on the composition at the surface and especially the dynamics of the individual phases, it is clear that differences in the softening temperature and surface energy of the individual components provide a highly effective control element for tailoring the adhesive properties and so achieving reversible redetachment from a variety of substrates.

[0048] In the context of these requirements, particular preference is given to those classes of monomer which differ by chemical modification, such as side group variation, for example, and so lead to different surface energies in the polymer. Accordingly, polyacrylates and polymethacrylates, where the surface energy is easy to control via the comonomer composition, are especially suitable.

[0049] In one preferred embodiment of the inventive reversible systems, one or more of the polymer blocks contain one or more grafted-on side chains. Systems of this kind can be obtained without restriction, both by a graft-from process (polymerizational attachment of a side chain starting from an existing polymer backbone) and by a graft-to process (attachment of polymer chains to a polymer backbone by means of polymer-analogous reactions). For preparing block copolymers of this type it is possible in particular to use, as monomers B, monomers functionalized in such a way as to allow a graft-from process for the grafting-on of side chains. Particular mention here is to be made of acrylic and methacrylic monomers which carry

THIS PAGE BLANK (USPTO)

halogen functionalization or functionalization provided by any other functional groups which permit, for example, an ATRP (atom transfer radical polymerization) process. In this context, mention may also be made of the possibility of introducing side chains into the polymer chains in a targeted way via macromonomers. The macromonomers may for their part be constructed in accordance with the monomers B.

[0050] In one specific embodiment of this invention, the polymer blocks P(B) have had incorporated into them one or more functional groups which permit radiation-chemical crosslinking of the polymer blocks, in particular by means of UV radiation or irradiation with rapid electrons. With this objective, monomer units which can be used include, in particular, acrylic esters containing an unsaturated alkyl radical having from 3 to 18 carbon atoms and at least one carbon-carbon double bond. Suitable acrylates modified with double bonds include, with particular advantage, allyl acrylate and acrylated cinnamates. In addition to acrylic monomers it is also possible with great advantage, as monomers for the polymer block P(B), to use vinyl compounds containing double bonds which are not reactive during the (radical) polymerization of the polymer block P(B). Particularly preferred examples of such comonomers are isoprene and/or butadiene, and also chloroprene.

[0051] Starting monomers for the polymer blocks P(A) are preferably selected such that the resulting polymer blocks P(A) are immiscible with the polymer blocks P(B) and, correspondingly, microphase separation occurs. Advantageous examples of compounds used as monomers A include vinylaromatics, methyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate, and isobornyl acrylate. Particularly preferred examples are methyl methacrylate and styrene, although this enumeration makes no claim to completeness.

[0052] In addition, however, the polymer blocks P(A) may also be constructed in the form of a copolymer which can consist of at least 75% of the above monomers A, leading to a high softening temperature, or of a mixture of these monomers, but contains up to 25% of monomers B which result in a reduction in the softening temperature of the polymer block P(A) and/or further reduce the surface energy. In this sense mention may be made, by way of example but not exclusively, of alkyl acrylates, which are defined in accordance with the structure (V) and the comments made in relation thereto.

[0053] In another favorable embodiment of the inventive PSA, polymer blocks P(A) and/or P(B) are functionalized in such a way that a thermally initiated crosslinking can be accomplished. Crosslinkers which can be chosen favorably include epoxides, aziridines, isocyanates, polycarbodiimides, and metal chelates, to name but a few.

[0054] One preferred characteristic of the block copolymers used for the PSA systems of the invention is that their molar mass M_n is between about 10,000 and about 600,000 g/mol, preferably between 30,000 and 400,000 g/mol, with particular preference between 50,000 g/mol and 300,000 g/mol. The fraction of the polymer blocks P(A) is advantageously between 5 and 49 percent by weight of the overall block copolymer, preferably between 7.5 and 35 percent by weight, with particular preference between 10 and 30 percent by weight. The polydispersity of the block copolymer

is preferably less than 3, being the quotient formed from the mass average M_w and the number average M_n of the molar mass distribution. The ratios of the chain lengths of the block copolymers P(A) to those of the block copolymers P(B) are chosen, in a very advantageous way, such that the block copolymers P(A) are present in the form of a disperse phase ("domains") in a continuous matrix of the polymer blocks P(B). This is preferably the case at a polymer block P(A) content of less than 25% by weight. The domains may be present preferentially in a spherical or distorted spherical form. The formation of hexagonally packed cylindrical domains of the polymer blocks P(A) is likewise possible within the inventive context. Another embodiment aims at an asymmetric design of the triblock copolymers, in which the block lengths of the terminal polymer blocks P(A) in linear systems are different. The spherical morphology is particularly preferred if it is necessary to increase the internal strength of the pressure sensitive adhesive, and also for improving the mechanical properties.

[0055] In one version particularly preferred inventively, the M_n molecular weight of the central block P(B) is limited to 200,000 g/mol, since as a result of the shorter polymer segments between the hard blocks P(A) these blocks move to the surface in a larger number, and hence the screen printing effect through the hard domains is particularly pronounced. Furthermore, it may be advantageous to use blends of the abovementioned block copolymers with diblock copolymers P(A)-P(B), it being possible to use the same monomers as above to prepare the corresponding polymer blocks P(A) and P(B). Moreover, it can be of advantage to add polymers P'(A) and/or P'(B) to the PSA composed of the block copolymers, especially of triblock copolymers (I), or of a block copolymer/diblock copolymer blend in order to improve their properties. Accordingly, the invention further provides reversible systems wherein the pressure sensitive adhesive comprises a blend of one or more block copolymers with a diblock copolymer P(A)-P(B),

[0056] where the polymer blocks P(A) (of the individual diblock copolymers) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

[0057] where the polymer blocks P(B) (of the individual diblock copolymers) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of monomers B, the polymer blocks P(B) each having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

[0058] and where the (co)polymers P*(A) and P*(B) corresponding to the polymer blocks P(A) and P(B) each possess a surface tension of □ 45 mJ/m²,

[0059] and/or containing polymers P'(A) and/or P'(B),

[0060] where the polymers P'(A) represent homopolymers and/or copolymers of the monomers A, the polymers P'(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

[0061] where the polymers P'(B) represent homopolymers and/or copolymers of the monomers

THIS PAGE BLANK (USPTO)

B, the polymers P'(B) each having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

[0062] where the polymers P'(A) and/or P'(B) are preferably miscible with the polymer blocks P(A) and/or P(B), respectively.

[0063] and where the polymers P'(A) and P'(B) each possess a surface tension of $\leq 45 \text{ mJ/m}^2$.

[0064] Where both polymers P'(A) and polymers P'(B) are admixed, they are advantageously chosen such that the polymers P'(A) and P'(B) are not homogeneously miscible with one another.

[0065] As monomers for the diblock copolymers P(A)-P(B) and, respectively, the polymers P'(A) and P'(B) it is preferred to use the monomers already mentioned of groups A and B.

[0066] The diblock copolymers preferably have a molar mass M_n of between 5,000 and 600,000 g/mol, more preferably between 15,000 and 400,000 g/mol, with particular preference between 30,000 and 300,000 g/mol. They advantageously possess a polydispersity $D=M_w/M_n$ of not more than 3. It is advantageous if the fraction of the polymer blocks P(A) in relation to the composition of the diblock copolymer is between 3 and 50% by weight, preferably between 5 and 35% by weight.

[0067] Advantageously, the diblock copolymers as well may have one or more grafted-on side chains.

[0068] Typical concentrations in which diblock copolymers are used in the blend are up to 250 parts by weight per 100 parts by weight of higher block copolymers containing the unit P(A)-P(B)-P(A). The polymers P'(A) and, respectively, P'(B) may be of homopolymer or else copolymer construction. In accordance with the comments made above, they are advantageously chosen so as to be compatible with the block copolymers P(A) and, respectively, P(B). The chain length of the polymers P'(A) and P'(B), respectively, is preferably chosen so that it does not exceed that of the polymer block which is preferably miscible and/or associated with it, and is advantageously 10% lower, very advantageously 20% lower, than said length. The B block may also be chosen such that its length does not exceed half of the length of the B block of the triblock copolymer.

[0069] To prepare the block copolymers of the invention it is possible in principle to use all polymerizations which proceed in accordance with a controlled or living mechanism, including combinations of different controlled polymerization techniques. Without possessing any claim to completeness, mention may be made here, by way of example, besides anionic polymerization, of ATRP, nitroxide/TEMPO-controlled polymerization, or, more preferably, the RAFT process; in other words, particularly processes which allow control over the block lengths, polymer architecture, or else, but not necessarily, the tacticity of the polymer chain.

[0070] Radical polymerizations can be conducted in the presence of an organic solvent or in the presence of water or in mixtures of organic solvents and/or organic solvents with water, or without solvent. It is preferred to use as little solvent as possible. Depending on conversion and temperature, the polymerization time for radical processes is typically between 4 and 72 h.

[0071] In the case of solution polymerization, the solvents used are preferably esters of saturated carboxylic acids (such as ethyl acetate), aliphatic hydrocarbons (such as n-hexane, n-heptane or cyclohexane), ketones (such as acetone or methyl ethyl ketone), special boiling point spirit, aromatic solvents such as toluene or xylene, or mixtures of the aforementioned solvents. For polymerization in aqueous media or in mixtures of organic and aqueous solvents, it is preferred to add emulsifiers and stabilizers for the polymerization. As polymerization initiators it is of advantage to use customary radical-forming compounds such as, for example, peroxides, azo compounds, and peroxosulfates. Initiator mixtures also possess outstanding suitability.

[0072] In an advantageous procedure, radical stabilization is effected using nitroxides of type (VIIa) or (VIIb):



[0073] where R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , and R^{10} are selected independently of one another and denote the following compounds or atoms:

[0074] i) halides, such as chlorine, bromine or iodine

[0075] ii) linear, branched, cyclic, and heterocyclic hydrocarbons having from 1 to 20 carbon atoms, which can be saturated, unsaturated or aromatic,

[0076] iii) esters —COOR¹¹, alkoxides —OR¹² and/or phosphonates —PO(OR¹³)₂, in which R¹¹, R¹², and R¹³ stand for radicals from group ii).

[0077] Compounds of formula (VIIa) or (VIIb) may also be attached to polymer chains of any kind (primarily in the sense that at least one of the abovementioned radicals constitutes such a polymer chain) and can therefore be used as macroradicals or macroregulators to construct the block copolymers.

[0078] More preferred as controlled regulators for the polymerization are compounds of the following type:

[0079] 2,2,5,5-tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-hydroxylimine-PROXYL, 3-aminomethyl-PROXYL, 3-methoxy-PROXYL, 3-t-butyl-PROXYL, 3,4-di-t-butyl-PROXYL

[0080] 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), 4-benzyloxy-TEMPO, 4-methoxy-TEMPO, 4-chloro-TEMPO, 4-hydroxy-TEMPO, 4-oxo-TEMPO,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

4-amino-TEMPO, 2,2,6,6-tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

[0081] N-tert-butyl 1-phenyl-2-methylpropyl nitroxide

[0082] N-tert-butyl 1-(2-naphthyl)-2-methylpropyl nitroxide

[0083] N-tert-butyl 1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0084] N-tert-butyl 1-dibenzylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide

[0085] N-(1-phenyl-2-methylpropyl) 1-diethylphosphono-1-methylethyl nitroxide

[0086] di-t-butyl nitroxide

[0087] diphenyl nitroxide

[0088] t-butyl t-amyl nitroxide

[0089] A series of further polymerization methods by which the pressure sensitive adhesives may alternatively be prepared can be chosen from the state of the art: U.S. Pat. No. 4,581,429 A discloses a controlled-growth radical polymerization process initiated using a compound of the formula $R^I R^{II} N-O-Y$ in which Y is a free radical species which is able to polymerize unsaturated monomers. The reactions, however, generally have low conversions. The particular problem is the polymerization of acrylates, which proceeds only to very low yields and molar masses. WO 98/13392 A1 describes open-chain alkoxyamine compounds which have a symmetrical substitution pattern. EP 735 052 A1 discloses a process for preparing thermoplastic elastomers having narrow molar mass distributions. WO 96/24620 A1 describes a polymerization process using very specific radical compounds such as, for example, phosphorus-containing nitroxides which are based on imidazolidine. WO 98/44008 A1 discloses specific nitroxyls based on morpholines, piperazinones, and piperazinediones. DE 199 49 352 A1 describes heterocyclic alkoxyamines as regulators in controlled-growth radical polymerizations. Corresponding further developments of the alkoxyamines and/or of the corresponding free nitroxides improve the efficiency for preparing polyacrylates (Hawker, contribution to the National Meeting of the American Chemical Society, Spring 1997; Husemann, contribution to the IUPAC World Polymer Meeting 1998, Gold Coast).

[0090] As a further controlled-growth polymerization method, it is possible advantageously to use atom transfer radical polymerization (ATRP) to synthesize the block copolymers, with preferably monofunctional or difunctional secondary or tertiary halides being used as initiator and, to abstract the halide(s), complexes of Cu, Ni, Fe, Pd, Pt, Ru, Os, Rh, Co, Ir, Ag or Au (EP 0 824 111 A1; EP826 698 A1; EP824 110 A1; EP 841 346 A1; EP 850 957 A1). The various possibilities of ATRP are further described in the documents U.S. Pat. No. 5,945,491 A, U.S. Pat. No. 5,854,364 A, and U.S. Pat. No. 5,789,487 A.

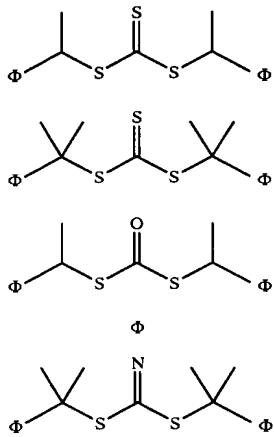
[0091] It is also possible with advantage to prepare the block copolymer used in accordance with the invention by means of an anionic polymerization. In this case the reaction medium used preferably comprises inert solvents, such as aliphatic and cycloaliphatic hydrocarbons, for example, or else aromatic hydrocarbons.

[0092] The living polymer is generally represented by the structure $P_L(A)-Me$, in which Me is a metal from group I of the Periodic Table, such as lithium, sodium or potassium, for example, and $P_L(A)$ is a growing polymer block made up of the monomers A. The molar mass of the polymer block being prepared is determined by the ratio of initiator concentration to monomer concentration. In order to construct the block structure, first of all the monomers A are added for the construction of a polymer block P(A), then, by adding the monomers B, a polymer block P(B) is attached, and subsequently, by again adding monomers A, a further polymer block P(A) is polymerized on, so as to form a triblock copolymer P(A)-P(B)-P(A). Alternatively, P(A)-P(B)-M can be coupled by means of a suitable difunctional compound. In this way, starblock copolymers $(P(B)-P(A))_n$ as well are obtainable. Examples of suitable polymerization initiators include n-propyllithium, n-butyllithium, sec-butyllithium, 2-naphthyllithium, cyclohexyllithium, and octyllithium, but this enumeration makes no claim to completeness. Furthermore, initiators based on samarium complexes are known for the polymerization of acrylates (Macromolecules, 1995, 28, 7886) and can be used here.

[0093] It is also possible, moreover, to use difunctional initiators, such as 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithiobutane or 1,1,4,4-tetraphenyl-1,4-dilithioisobutane. Coinitiators may likewise be used. Suitable coinitiators include lithium halides, alkali metal alkoxides, and alkylaluminum compounds. In one very preferred version, the ligands and coinitiators are chosen so that acrylate monomers, such as n-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, for example, can be polymerized directly and do not have to be generated in the polymer by transesterification with the corresponding alcohol.

[0094] A very preferred preparation process conducted is a variant of the RAFT polymerization (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization). The polymerization process is described in detail, for example, in the documents WO 98/01478 A1 and WO 99/31144 A1. Suitable with particular advantage for the preparation of triblock copolymers are trithiocarbonates of the general structure $R^{III}-S-C(S)-S-R^{III}$ (Macro-molecules 2000, 33, 243-245), by means of which, in a first step, monomers for the end blocks P(A) are polymerized. Then, in a second step, the middle block P(B) is synthesized. Following the polymerization of the end blocks P(A), the reaction can be terminated and reinitiated. It is also possible to carry out polymerization sequentially without interrupting the reaction. In one very advantageous variant, for example, the trithiocarbonates (VIII) and (IX) or the thiocompounds (X) and (XI) and are used for the polymerization, it being possible for ϕ to be a phenyl ring, which can be unfunctionalized or functionalized by alkyl or aryl substituents attached directly or via ester or ether bridges, or to be a cyano group, or to be a saturated or unsaturated aliphatic radical. The phenyl ring ϕ may optionally carry one or more polymer blocks, examples being polybutadiene, polyisoprene, polychloroprene or poly(meth)acrylate, which can be constructed in accordance with the definition of P(A) or P(B), or polystyrene, to name but a few. Functionalizations may, for example, be halogens, hydroxyl groups, epoxide groups, groups containing nitrogen or sulfur, with this list making no claim to completeness.

THIS PAGE BLANK (USP10)



(VIII)

(IX)

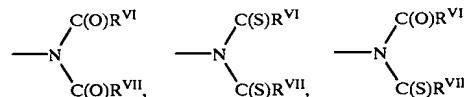
(X)

(XI)

[0095] It is also possible to employ thioesters of the general structure $R^{IV}-C(S)-S-R^V$, especially in order to prepare asymmetric systems. R^{IV} and R^V can be selected independently of one another, and R^{IV} can be a radical from one of the following groups i) to iv) and R^V a radical from one of the following groups i) to iii):

[0096] i) C_1 to C_{18} alkyl, C_2 to C_{18} alkenyl, C_2 to C_{18} alkynyl, each linear or branched; aryl-, phenyl-, benzyl-, aliphatic and aromatic heterocycles.

[0097] ii) $-NH_2$, $-NH-R^{VI}$, $-NR^{VI}R^{VII}$,
 $-NH-C(O)-R^{VI}$, $-NR^{VI}-C(O)-R^{VII}$,
 $-NH-C(S)-R^{VI}$, $-NR^{VI}-C(S)-R^{VII}$,



[0098] with R^{VI} and R^{VII} being radicals selected independently of one another from group i).

[0099] iii) $-S-R^{VIII}$, $-S-C(S)-R^{VIII}$, with R^{VIII} being able to be a radical from one of groups i) or ii).

[0100] iv) $-O-R^{VIII}$, $-O-C(O)-R^{VIII}$, with R^{VIII} being able to be a radical chosen from one of the groups i) or ii).

[0101] In connection with the abovementioned polymerizations which proceed by controlled-growth radical mechanisms, it is preferred to use initiator systems which further comprise additional radical initiators for the polymerization, especially thermally decomposing radical-forming azo or peroxy initiators. In principle, however, all customary initiators known for acrylates are suitable for this purpose. The production of C-centered radicals is described in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E19a, p. 60 ff. These methods are employed preferentially. Examples of radical sources are peroxides, hydroperoxides, and azocompounds. A few nonexclusive examples of typical radical initiators that may be mentioned here include potassium

peroxodisulfate, dibenzoyl peroxide, cumene hydroperoxide, cyclohexanone peroxide, cyclohexylsulfonyl acetyl peroxide, di-tert-butyl peroxide, azodiisobutyronitrile, diisopropyl percarbonate, tert-butyl peroctoate, and benzpinacol. In one very preferred variant, the radical initiator used is 1,1'-azobis(cyclohexyl nitrite) (Vazo 88® DuPont®) or 2,2'-azobis(2-methylbutanenitrile) (Vazo 67®, DuPont®). Furthermore, it is also possible to use radical sources which release radicals only under UV irradiation.

[0102] In the conventional RAFT process, polymerization is generally carried out only to low conversions (WO 98/01478 A1), in order to obtain very narrow molecular weight distributions. Because of the low conversions, however, these polymers cannot be used as pressure sensitive adhesives and particularly not as hotmelt pressure sensitive adhesives, since the high residual monomer fraction adversely affects the technical adhesive properties, the residual monomers contaminate the solvent recyclate in the concentration process, and the corresponding self-adhesive tapes will exhibit very high outgassing. In accordance with the invention, the solvent is stripped off preferably in a concentrating extruder under reduced pressure, it being possible to use, for example, single-screw or twin-screw extruders for this purpose, which preferentially distill off the solvent in different or the same vacuum stages and which possess a feed preheater.

[0103] For advantageous inventive further development, tackifier resins may be admixed to the block copolymer pressure sensitive adhesives. In principle, it is possible to use all resins soluble in the corresponding polyacrylate middle block P(B). Suitable tackifier resins include rosin and rosin derivatives (rosin esters, including rosin derivatives stabilized by, for example, disproportionation or hydrogenation), polyterpene resins, terpene-phenolic resins, alkylphenol resins, and aliphatic, aromatic and aliphatic-aromatic hydrocarbon resins, to name but a few. Primarily, the resins chosen are those which are compatible preferentially with the elastomer block. The weight fraction of the resins in the block copolymer is typically up to 40% by weight, more preferably up to 30% by weight. For one specific embodiment of the invention resins compatible with the polymer block P(A) can be used as well. It is also possible, optionally, to add plasticizers, fillers (e.g., fibers, carbon black, zinc oxide, titanium dioxide, chalk, solid or hollow glass beads, microbeads of other materials, silica, silicates), nucleators, expandants, compounding agents and/or aging inhibitors, in the form of primary and secondary antioxidants or in the form of light stabilizers, for example.

[0104] The internal strength (cohesion) of the pressure sensitive adhesive is preferably produced by physical crosslinking of the polymer blocks P(A). The resulting physical crosslinking is typically thermoreversible. For irreversible crosslinking, the adhesives may additionally be crosslinked chemically. For this purpose, the acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives used for the reversible systems of the invention can optionally comprise compatible crosslinking substances. Examples of suitable crosslinkers include metal chelates, polyfunctional isocyanates, polyfunctional amines, and polyfunctional alcohols. Additionally, polyfunctional acrylates can be used with advantage as crosslinkers for actinic irradiation.

[0105] For the optional crosslinking with UV light, UV-absorbing photoinitiators are added to the polyacrylate-

THIS PAGE BLANK (USPTO)

containing block copolymers employed in the systems of the invention. Useful photoinitiators which can be used to great effect are benzoin ethers, such as benzoin methyl ether and benzoin isopropyl ether, for example, substituted acetophenones, such as 2,2-diethoxyacetophenone (available as Irgacure 651® from Ciba Geigy®), 2,2-dimethoxy-2-phenyl-1-phenylethanone, dimethoxyhydroxy-acetophenone, substituted α -ketols, such as 2-methoxy-2-hydroxypropiophenone, aromatic sulfonyl chlorides, such as 2-naphthylsulfonyl chloride, and photoactive oximes, such as 1-phenyl-1,2-propanedione 2-(O-ethoxycarbonyl) oxime.

[0106] The abovementioned photoinitiators and others which can be used, including those of the Norrish I or Norrish II type, can contain the following radicals: benzophenone, acetophenone, benzil, benzoin, hydroxyalkylphenone, phenyl cyclohexyl ketone, anthraquinone, trimethylbenzoylphosphine oxide, methylthiophenyl morpholinyl ketone, amino ketone, azobenzoin, thioxanthone, hexaarylbisimidazole, triazine or fluorenone, it being possible for each of these radicals to be further substituted by one or more halogen atoms and/or one or more alkyloxy groups and/or one or more amino groups or hydroxyl groups. A representative overview is given by Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, Munich 1995. For further details, consult Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (ed.), 1994, SITA, London.

[0107] In principle it is also possible to crosslink the pressure sensitive adhesives used in accordance with the invention using electron beams. Typical irradiation devices which may be employed are linear cathode systems, scanner systems, and segmented cathode systems, in the case of electron beam accelerators. A detailed description of the state of the art, and the most important process parameters, can be found in Skelhorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. The typical acceleration voltages are situated within the range between 50 kV and 500 kV, preferably between 80 kV and 300 kV. The scatter doses used range between 5 to 150 kGy, in particular between 20 and 100 kGy.

[0108] Self-adhesive Tapes (Product Constructions)

[0109] The reversible systems may be constructed in particular as follows:

[0110] a] single-layer adhesive sheets composed of a pressure sensitive adhesive layer comprising one or more acrylic block copolymers as base polymer(s).

[0111] b] multilayer adhesive sheets which use a layer based on acrylic block copolymers as their pressure sensitive adhesive layer, on one or both sides.

[0112] a) Single-layer Constructions

[0113] Because of the high cohesion of the acrylic block copolymers, acrylic block copolymer self-adhesive strips or sheets can be produced from a single layer a (FIG. 1) with a thickness of up to several millimeters. Owing to the intrinsic UV stability, such self-adhesive strips/sheets require very small amounts, if any, of light stabilizers. Water-clear-transparent embodiments of high light stability are therefore easy to obtain.

[0114] b) Multilayer Constructions

[0115] Furthermore, based on the reversible systems of the invention comprising acrylic block copolymers, it is possible to use multilayer self-adhesive strips/sheets, examples being two-layer, three-layer or else multilayer systems (see FIG. 2: three-layer construction; FIG. 3: two-layer construction).

[0116] The reversible systems of the invention are likewise usable in the form of multilayer constructions comprising layers containing none of the acrylic block copolymers as described above. Three-layer self-adhesive tapes of this kind, for example, comprise a middle layer b and two outer layers a and a' (FIG. 2). Layer b can contain, for example, elastomers such as natural rubber, synthetic polyisoprene, polybutadiene or thermoplastic elastomers such as styrene block copolymers (e.g., styrene-isoprene-styrene, styrene-butadiene-styrene or their hydrogenated analogs styrene-ethylene-propylene-styrene and styrene-ethylene/butylene-styrene) or the PMMA-containing polymers that are analogous to the aforementioned styrene block copolymers, namely poly(MMA-isoprene-MMA), poly(MMA-butadiene-MMA), poly(MMA-ethylene/propylene-MMA), and poly(MMA-ethylene/butylene-MMA), in straight form or in the form of a blend with resins and/or other additives. Furthermore, the middle layer b may also comprise backing films, foams, nonwovens, papers, metal foils, and further backing materials commonly used in the production of pressure sensitive adhesives.

[0117] The outer layers a and a' are composed of acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives, as described above, and may be identical or different in construction. Acrylic block copolymer outer layers can have identical or different thicknesses and are typically at least 10 μm thick, more preferably at least 25 μm thick.

[0118] Reversible systems in the form of two-layer systems consist of two layers, a and b (FIG. 3). Layer b can be constructed, for example, from elastomers such as natural rubber or thermoplastic elastomers such as acrylic block copolymers or styrene block copolymers with polydiene middle blocks in straight form or in the form of a blend with resins and/or other additives. Layer b is characterized in particular by a thickness of at least 10 μm , preferably by a thickness of not less than 25 μm , more preferably by a thickness of not less than 100 μm . The top layer a is composed of acrylic block copolymer pressure sensitive adhesives, as described above. The top layer typically has a thickness of not less than 10 μm , more preferably not less than 25 μm .

[0119] The invention further provides for the use of pressure sensitively adhesive systems which comprise at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, at least one block copolymer being composed at least in part on the basis of (meth)acrylic acid derivatives, additionally at least one block copolymer comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), where

[0120] P(A) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0121] P(B) represents a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

[0122] the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another, and

[0123] the (co)polymers P*(A) and P*(B) corresponding to the polymer blocks P(A) and P(B) each possessing a surface tension of □ 45 mJ/m²,

[0124] for reversible bonds, especially for bonds on paper. The adhesive tape can be redetached without residue from the substrate, without damaging said substrate and without leaving residues of adhesive on said substrate.

[0125] Very advantageously, use is made here of the pressure sensitive adhesive from claim 1 or from one of the subclaims.

EXAMPLES

[0126] Test Methods

[0127] A. Bond Strength

[0128] The testing of the peel adhesion (bond strength) was carried out in accordance with PSTC-1. A 100 μm thick pressure sensitive layer is applied to a 25 μm thick PET sheet. A strip of this sample, 2 cm wide, is bonded to a PE plate covered with graphics paper (ROTOKOP copier paper, 80 g/m²) by rolling back and forth over it three times using a 2 kg roller. The plate is clamped in and the self-adhesive strip is pulled off from its free end at a peel angle of 180° and a speed of 300 mm/min on a tensile testing machine.

[0129] B. Bond Strength—Peel Increase

[0130] The testing of the peel adhesion (bond strength) was carried out in accordance with PSTC-1. A 100 μm thick pressure sensitive layer is applied to a 25 μm thick PET sheet. A strip of this sample, 2 cm wide, is bonded to a PE plate covered with graphics paper (ROTOKOP copier paper, 80 g/m²) by rolling back and forth over it three times using a 2 kg roller. After 72 hours of bonding, the plate is clamped in and the self-adhesive strip is pulled off from its free end at a peel angle of 180° and a speed of 300 mm/min on a tensile testing machine.

[0131] C. Reversibility

[0132] A 100 μm thick pressure sensitive adhesive layer is applied to a 25 μm thick PET sheet. A strip of this sample, 2 cm wide, is folded over on itself with a length of 15 cm and is bonded by rolling back and forth over it three times using a 2 kg roller. Immediately thereafter, the bond areas are separated from one another by hand, the reversibility of the individual specimens being assessed by the choice of pulling speed. The test is passed if the films of pressure sensitive adhesive can be separated from one another without damage and without great force being expended.

[0133] D. Gel Permeation Chromatography (GPC)

[0134] The average molecular weight M_w and the polydispersity PD were determined by means of gel permeation chromatography. The eluent used was THF containing 0.1% by volume trifluoroacetic acid. Measurement was carried out at 25° C. The precolumn used was PSS-SDV, 5μ, 10³ Å, ID 8.0 mm×50 mm. Separation was carried out using the

columns PSS-SDV, 5μ, 10³ and also 10⁵ and 10⁶ each with ID 8.0 mm×300 mm. The sample concentration was 4 g/l, the flow rate 1.0 ml per minute. Measurement was made against polystyrene standards.

[0135] E. Atomic Force Microscopy (AFM)

[0136] The AFM measurements were carried out using the scanning force microscope Explorer from Topometrix. The scan range is 100 μm laterally and 10 μm in the z direction. The measurements were conducted in pulse force mode (see D. Sarid, Scanning Force Microscopy, in Oxford Series on Optical Science, M. Lapp, H. Stark, eds., Oxford University Press 1991). The storage oscilloscope is from Tektronix, the FMR50 Cantilever from Nanosensors (1 N m⁻¹<k_{lever}<5 N m⁻¹).

[0137] Test Specimen Production

[0138] Preparation of a RAFT Regulator:

[0139] The regulator bis-2,2'-phenylethyl trithiocarbonate (formula VIII) was prepared starting from 2-phenylethyl bromide using carbon disulfide and sodium hydroxide in accordance with instructions in Synth. Comm., 1988, 18 (13), 1531. Yield: 72%. ¹H-NMR (CDCl₃), δ: 7.20-7.40 ppm (m, 10 H); 3.81 ppm (m, 1 H); 3.71 ppm (m, 1 H); 1.59 ppm (d, 3 H); 1.53 ppm (d, 3 H).

[0140] Preparation of Polystyrene (PS):

[0141] A 2 L reactor conventional for free-radical polymerization is charged under nitrogen with 362 g of styrene and 3.64 g of bis-2,2'-phenylethyltrithiocarbonate regulator. This initial charge is heated to an internal temperature of 110° C. and initiated with 0.15 g of Vazo 67® (DuPont). After a reaction time of 10 hours, 100 g of toluene are added. After a reaaction time of 24 hours, initiation is carried out with a further 0.1 g of Vazo 67® and polymerization is continued for 24 hours. In the course of the polymerization there is a marked rise in the viscosity. To compensate this, 150 g of toluene are added for final dilution after 48 hours. For purification, the polymer was precipitated from 4.5 liters of methanol, filtered on a frit, and then dried in a vacuum drying oven. Gel permeation chromatography (test D) against polystyrene standards gave an M_n=29,300 g/mol and M_w=35,500 g/mol.

Example 1

[0142] In a second step 48.5 g of polystyrene PS are mixed in a reactor conventional for free-radical polymerizations with 64 g of stearyl methacrylate, 256 g of 2-ethylhexyl acrylate and 100 g of acetone. After the mixture has been rendered inert under nitrogen gas for half an hour, it is heated to an internal temperature of 60° C. and initiated with 0.1 g Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 4 hours, initiation is carried out with a further 0.1 g of Vazo 67® in solution in 10 g of acetone. After a reaction time of 10 hours, dilution is carried out with 150 g of acetone. After a reaction time of 28 hours, the polymerization is terminated by cooling and the product is diluted down to 30% by adding special boiling point spirit 60/95. Gel permeation chromatography (test D) against polystyrene standards gave M_n=99,700 g/mol and M_w=208,000 g/mol. For technical adhesive testing, the polymer was applied from solution to a primed PET sheet 25 μm thick and then dried at 120° C. for 10 minutes. After drying, the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

application rate was 100 g/m². For technical adhesive testing, test methods A, B, and C were carried out.

Example 2

[0143] In a second step 48.5 g of polystyrene PS are mixed in a reactor conventional for free-radical polymerizations with 64 g of stearyl methacrylate, 256 g of n-butyl acrylate and 100 g of acetone. After the mixture has been rendered inert under nitrogen gas for half an hour, it is heated to an internal temperature of 60° C. and initiated with 0.1 g Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 4 hours, initiation is carried out with a further 0.1 g of Vazo 67® in solution in 10 g of acetone. After a reaction time of 10 hours, dilution is carried out with 150 g of acetone. After a reaction time of 28 hours, the polymerization is terminated by cooling and the product is diluted down to 30% by adding special boiling point spirit 60/95. Gel permeation chromatography (test D) against polystyrene standards gave $M_n=112,000$ g/mol and $M_w=237,000$ g/mol. For technical adhesive testing, the polymer was applied from solution to a primed PET sheet 25 μm thick and then dried at 120° C. for 10 minutes. After drying, the application rate was 100 g/m². For technical adhesive testing, test methods A, B, and C were carried out.

Example 3

[0144] In a second step 48.5 g of polystyrene PS are mixed in a reactor conventional for free-radical polymerizations with 96 g of stearyl acrylate, 222.4 g of 2-ethylhexyl acrylate, 1.6 g of acrylic acid and 100 g of acetone/special boiling point spirit 60/95 (1:1). After the mixture has been rendered inert under nitrogen gas for half an hour, it is heated to an internal temperature of 60° C. and initiated with 0.15 g Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 1.5 hours, initiation is carried out with a further 0.15 g of Vazo 67® in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 3 hours, 4.75 hours, 6 hours, and 6.5 hours, dilution is carried out in each case with 50 g of acetone. After a reaction time of 24 hours, the polymerization is terminated by cooling and the product is diluted down to 30% by adding special boiling point spirit 60/95. Gel permeation chromatography (test D) against polystyrene standards gave $M_n=108,000$ g/mol and $M_w=223,000$ g/mol. For technical adhesive testing, the polymer was applied from solution to a primed PET sheet 25 μm thick and then dried at 120° C. for 10 minutes. After drying, the application rate was 100 g/m². For technical adhesive testing, test methods A, B, and C were carried out.

Example 4

[0145] In a second step 59 g of polystyrene PS are mixed in a reactor conventional for free-radical polymerizations with 94.1 g of stearyl acrylate, 174.7 g of 2-ethylhexyl acrylate and 100 g of acetone/special boiling point spirit 60/95 (1:1). After the mixture has been rendered inert under nitrogen gas for half an hour, it is heated to an internal temperature of 60° C. and initiated with 0.15 g Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 1.5 hours, initiation is carried out with a further 0.15 g of Vazo 67® in solution in 5 g of acetone. Dilution is carried out after 3.5 hours with 50 g of acetone/special boiling point spirit 60/95 (1:1), after 4.5 hours with 50 g of acetone, after 6.5 hours with 70 g of acetone/special boiling point spirit

60/95 (1:1), and after 7.5 hours with 50 g of acetone. After a reaction time of 24 hours, the polymerization is terminated by cooling and the product is diluted down to 30% by adding special boiling point spirit 60/95. Gel permeation chromatography (test D) against polystyrene standards gave $M_n=112,000$ g/mol and $M_w=237,000$ g/mol. For technical adhesive testing, the polymer was applied from solution to a primed PET sheet 25 μm thick and then dried at 120° C. for 10 minutes. After drying, the application rate was 100 g/m². For technical adhesive testing, test methods A, B, C, and E were carried out.

Example 5

[0146] In a second step 84 g of polystyrene PS are mixed in a reactor conventional for free-radical polymerizations with 93 g of stearyl acrylate, 173 g of 2-ethylhexyl acrylate and 100 g of acetone/special boiling point spirit 60/95 (1:1). After the mixture has been rendered inert under nitrogen gas for half an hour, it is heated to an internal temperature of 60° C. and initiated with 0.15 g Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 1.5 hours, initiation is carried out with a further 0.15 g of Vazo 67® in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 4 hours, initiation is carried out with a further 0.15 g of Vazo 67® in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 5 hours, initiation is carried out with a further 0.2 g of Vazo 67® in solution in 5 g of acetone. Dilution is carried out after 7 and 8 hours with in each case 100 g of acetone/special boiling point spirit 60/95 (1:1). After a reaction time of 30 hours, the polymerization is terminated by cooling and the product is diluted down to 30% by adding special boiling point spirit 60/95. Gel permeation chromatography (test D) against polystyrene standards gave $M_n=87,000$ g/mol and $M_w=166,000$ g/mol. For technical adhesive testing, the polymer was applied from solution to a primed PET sheet 25 μm thick and then dried at 120° C. for 10 minutes. After drying, the application rate was 100 g/m². For technical adhesive testing, test methods A, B, C, and E were carried out.

Example 6

[0147] A 2 L reactor conventional for free-radical polymerization is charged under nitrogen with 40 g of acrylic acid, 40 g of 2-ethylhexyl acrylate, 1.2 g of bis-2,2'-phenylethyl-trithiocarbonate regulator and 80 g of acetone. This initial charge is heated to an internal temperature of 60° C. and is initiated with 0.2 g of Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 1.5 hours initiation is repeated with 0.2 g of Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After a reaction time of 5 and 7 hours dilution is carried out in each case with 50 g of acetone. After 24 hours of reaction a sample is taken. Gel permeation chromatography (test D) against polystyrene standards gave $M_n=30,100$ g/mol and $M_w=35,300$ g/mol. The polymerization is continued in the same reactor after a reaction time of 24 hours. 320 g of 2-ethylhexyl acrylate, 80 g of acetone and 20 g of isopropanol are added to the polymer. After a reaction time of 24.75 hours initiation is repeated with 0.2 g of Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After 28.5 and 32 hours dilution is carried out in each case with 50 g of acetone. After 48 hours initiation is repeated in 0.2 g of Vazo 67® (DuPont) in solution in 5 g of acetone. After 55.5 hours, 20 g of acetone are added and after 72 hours the reaction is terminated by cooling to room temperature. Gel

THIS PAGE BLANK (USPTO)

permeation chromatography (test D) against polystyrene standards gave $M_n = 41,900$ g/mol and $M_w = 77,400$ g/mol. For technical adhesive testing, the polymer was applied from solution to a primed PET sheet 25 μm thick and then dried at 120° C. for 10 minutes. After drying, the application rate was 100 g/m². For technical adhesive testing, test methods A, B, and C were carried out.

[0148] Results

[0149] As examples, the compositions of the individual polymers are given again for clarity, summarized in Table 1:

TABLE 1

Example	Materials
1	[PS][P80%-EHA-co-20%SMA]-[PS] 6.5% 87% 6.5%
2	[PS][P80%-BA-co-20%SMA]-[PS] 6.5% 87% 6.5%
3	[PS][P69.5%-EHA-co-30%SA-co-0.5%AS]-[PS] 6.5% 87% 6.5%
4	[PS][P65%-EHA-co-35%SA]-[PS] 9% 82% 9%
5	[PS][P65%-EHA-co-35%SA]-[PS] 12% 76% 12%
6	[P50%-EHA-co-50%AS]-[PEHA]-[P50%-EHA-co-50%AS] 10% 80% 10%

PS = polystyrene

[] = polymer block

EHA = 2-ethylhexyl acrylate

SMA = stearyl methacrylate

BA = n-butyl acrylate

SA = stearyl acrylate

AS = acrylic acid

% = percent by weight

[0150] The figures indicated in Table 1 in each case below of the polymer composition relate to the weight-percentage composition of the individual polymer blocks. In Examples 1 to 5 polystyrene is always in the form of a homopolymer end block. Only its percentage fraction in the overall polymer has been varied. In Examples 1 to 3, the composition of the middle block was varied. Both variations, by changing the surface tension of the individual polymers, by the different molecular weights and the different extent of formation of hard block domains, lead to different technical adhesive properties. In Example 6, the polystyrene end blocks were substituted by a copolymer of 50% acrylic acid and 50% 2-ethylhexyl acrylate. The middle block was composed of straight poly-2-ethylhexyl acrylate.

[0151] First of all, the technical adhesive properties of these block copolymers were measured. The results are shown in Table 2 below.

TABLE 2

Example	BS on paper, immediate [N/cm]	BS on paper after 72 h [N/cm]	Reversibility from itself*
1	3.7	4.3	very good
2	4.2	4.6	very good
3	3.4	3.2	good
4	1.7	1.6	very good

TABLE 2-continued

Example	BS on paper, immediate [N/cm]	BS on paper after 72 h [N/cm]	Reversibility from itself*
5	0.5	0.2	very good
6	0.6	0.6	good

BS = bond strength in N/cm

*All specimens pass the reversibility test. "very good" and "good" denote the subjective perception by the testing operative of the force required to separate the adhesive strips from one another

[0152] The data listed in Table 2 illustrate that the polymers can be used as very reversible pressure sensitive adhesives. The test of reversibility from the adhesive itself imposes very stringent requirements on the PSA and is clearly passed by Examples 1 to 6. If a PSA passes this test, then it is also reversibly detachable from substrates such as steel, polyethylene, polystyrene, polymethyl methacrylate, polycarbonate, and many other plastics and other materials. The particular feature of these examples is that the PSAs used in the PSA systems of the invention were not additionally crosslinked over their full area and were coated without a structuring procedure before or after. Moreover, the chosen application rate of 100 g/m² is very high for reversible compositions. Another difficult test for reversible PSAs is that of bonding to paper, since in this case tearing is observed very often when PSA tapes are removed. Therefore, Examples 1 to 6 were likewise bonded to conventional graphics paper and the bond strength to this substrate was measured. All 6 examples showed no tearing at a defined removal speed of 300 mm/min. Moreover, the bond strengths illustrate the fact that, through the choice of the polymer blocks and their composition and weight-percentage composition of the overall system, it is possible to control bond strengths on paper. Since bonds are generally performed for a prolonged period, the peel increase at room temperature was assessed as well. In this test, the PSAs were bonded for 72 hours under standard conditions (23° C., 50% humidity) and then the bond strength was determined on the same graphics paper. Comparison with the fresh figures shows that the reversible polymers of the invention likewise exhibit only a very low peel increase, since there is no or virtually no rise in the bond strengths over time. In this test, moreover, again no paper tearing was found. In order to shed light on this behavior, AFM micrographs were prepared of two selected examples. The AFM method is explained in test E and the literature cited there. The method scans the surface of the PSA with a cantilever and, by way of force required to press the tip of the cantilever into the adhesive and withdraw it again, it differentiates between hard and soft domains. Examples 4 and 5 were subjected to such testing, and the images obtained are shown in FIGS. 4 and 5.

[0153] FIGS. 4 and 5 illustrate the surface structure of the polymers of the invention. The light regions shown represent the hard blocks, the dark segments the soft blocks. The polymers are shown in topographic mode. Both AFM pictures reveal that a microphase-separated system is formed. A kind of "screen printing effect" arises through the hard domains. As a result of the self-organization, the "screen print" comes about of itself. The size of the hard domains can be controlled by the weight fraction of the hard block polymer. The domains pictured possess a diameter of about 10 to 20 nm. Achieving such nanostructuring with technical

THIS PAGE BLANK (USPTO)

means is extremely complicated. Consequently, this process possesses clear advantages over the processes recounted in the prior art. Moreover, the reversibility of the hard block domains can be increased further still by lowering the surface tension.

[0154] The PSA systems of the invention are notable for PSAs with intrinsic reversibility (cf. test C). Effectively pressure sensitively adhering domains are formed alongside domains of little or no tack. Two PSAs can be bonded on the adhesive side and then parted again without further damage. This reversibility results preferentially through a self-organized microphase separation of the PSA based on the block copolymer. Removal of the PSA from the substrate takes place without residue and without destroying the substrate—paper, for example.

We claim:

1. A pressure sensitive adhesive system for reversible bonds, comprising at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, the weight fractions of the block copolymers accounting in total for at least 50% of the pressure sensitive adhesive, at least one block copolymer being composed at least in part on the basis of (meth)acrylic acid derivatives, additionally at least one block copolymer comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), where

P(A) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another, and

the (co)polymers P*(A) and P*(B) corresponding to the polymer blocks P(A) and P(B) each possessing a surface tension of □ 45 mJ/m².

2. The pressure sensitive adhesive system as claimed in claim 1, wherein the construction of at least one block copolymer is according to one or more of the following general formulae:



where n=3 to 12, m=3 to 12, and X is a polyfunctional branching region,

where the polymer blocks P(A) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of the monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

where the polymer blocks P(B) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of the monomers B, the polymer blocks P(B) each having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

and where the (co)polymers P*(A) and P*(B) corresponding to the polymer blocks P(A) and P(B) each possess a surface tension of □ 45 mJ/m².

3. The pressure sensitive adhesive system as claimed in claim 1, wherein at least one block copolymer has a symmetrical structure such that there are polymer blocks P(A) present which have identical chain lengths and/or chemical structures and/or that there are polymer blocks P(B) present which have identical chain lengths and/or chemical structures.

4. The pressure sensitive adhesive system as claimed in claim 1, wherein at least one block copolymer has one or more of the following characteristics:

a molar mass M_n of between 10,000 and 600,000 g/mol.,

a polydispersity D=M_w/M_n of not more than 3,

a polymer block P(A) fraction of between 5 and 49% by weight, based on the triblock copolymer composition, one or more grafted-on side chains.

5. The pressure sensitive adhesive system as claimed in claim 1, wherein the ratio of the chain lengths of the polymer blocks P(A) to those of the polymer blocks P(B) is chosen such that the polymer blocks P(A) are present as a disperse phase ("domains") in a continuous matrix of the polymer blocks P(B).

6. A reversible system comprising a polymer blend of one or more of the block copolymers of claim 1 with at least one diblock copolymer P(A)-P(B),

where the polymer blocks P(A) of the individual diblock copolymers independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

where the polymer blocks P(B) of the individual diblock copolymers independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of monomers B, the polymer blocks P(B) each having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

and where the (co)polymers P*(A) and P*(B) corresponding to the polymer blocks P(A) and P(B) each possess a surface tension of □ 45 mJ/m²,

and/or containing polymers P'(A) and/or P'(B),

where the polymers P'(A) represent homopolymers and/or copolymers of the monomers A, the polymers P'(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

where the polymers P'(B) represent homopolymers and/or copolymers of the monomers B, the polymers P'(B) each having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

wherein the polymers P'(A) and/or P'(B) are optionally miscible with the polymer blocks P(A) and/or P(B), respectively.

and where the polymers P'(A) and P'(B) each possess a surface tension of □ 45 mJ/m².

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7. The pressure sensitive adhesive system as claimed in claim 1, wherein at least one diblock copolymer has one or more of the following criteria:

a molar mass M_n of between 5000 and 600,000 g/mol,
a polydispersity $D=M_w/M_n$ of not more than 3,
a polymer block P(A) fraction of between 3 and 50% by weight, based on the diblock copolymer composition, one or more grafted-on side chains.

8. A pressure sensitive adhesive system as claimed in claim 1, wherein as monomers B for the polymer blocks P(B) and/or for the polymers P'(B) compounds from the following groups are chosen:

from 75 to 100% by weight of acrylic and/or methacrylic acid derivatives of the general structure (VI)



where $\text{R}^1=\text{H}$ or CH_3 and $\text{R}^2=\text{H}$ or linear, branched or cyclic, saturated or unsaturated alkyl radicals having from 1 to 30 carbon atoms,

from 0 to 25% by weight of vinyl compounds which optionally contain functional groups.

9. The pressure sensitive adhesive system as claimed in at least one of the preceding claims, wherein

the pressure sensitive adhesive is admixed with tackifier resins, and/or wherein the pressure sensitive adhesive is admixed with plasticizers, fillers, nucleators, expandants, compounding agents and/or aging inhibitors.

10. The pressure sensitive adhesive system as claimed in claim 1, comprising a single-layer product construction in which the layer is composed of a pressure sensitive adhesive as set forth in any of the preceding claims.

11. A pressure sensitive adhesive system, comprising a multilayer product construction in which at least one of the layers is composed of the pressure sensitive adhesive of claim 1 and has a thickness of at least 10 μm , and in which one of the further layers is composed of an elastomer.

12. The pressure sensitive adhesive system of claim 11, comprising at least one backing layer.

13. A method of forming an adhesive bond, which comprises forming said adhesive bond with at least one pressure sensitive adhesive based on at least one block copolymer, at least one block copolymer being composed at least in part on the basis of (meth)acrylic acid derivatives, additionally at least one block copolymer comprising at least the unit P(A)-P(B)-P(A) composed of at least one polymer block P(B) and at least two polymer blocks P(A), where

P(A) independently of one another represent homopolymer and/or copolymer blocks of monomers A, the polymer blocks P(A) each having a softening temperature in the range from +20° C. to +175° C.,

P(B) represents a homopolymer or copolymer block of monomers B, the polymer block P(B) having a softening temperature in the range from -130° C. to +10° C.,

the polymer blocks P(A) and P(B) are not homogeneously miscible with one another, and

the (co)polymers P*(A) and P*(B) corresponding to the polymer blocks P(A) and P(B) each possessing a surface tension of □ 45 mJ/m²,

for reversible bonds.

14. The method of claim 13 for forming bonds on paper.

15. The pressure sensitive adhesive of claim 4, wherein said molar mass M_n is between 30,000 and 400,000 g/mol.

16. The pressure sensitive adhesive of claim 15, wherein said molar mass M_n is between 50,000 and 300,000 g/mol.

17. The pressure sensitive adhesive of claim 4, wherein said polymer block P(A) fraction is between 7.5 and 35% by weight.

18. The pressure sensitive adhesive of claim 17, wherein said polymer block P(A) fraction is between 10 and 30% by weight.

19. The pressure sensitive adhesive of claim 5, wherein said polymer blocks P(A) are present in the form of spherical domains, distorted spherical domains or cylindrical domains.

20. The pressure sensitive adhesive system of claim 7, wherein said molar mass M_n is between 15,000 and 400,000 g/mol.

21. The pressure sensitive adhesive system of claim 20, wherein said molar mass M_n is between 30,000 and 300,000 g/mol.

22. The pressure sensitive adhesive system of claim 7, wherein said polymer block P(A) fraction is between 5 and 35% by weight.

23. The pressure sensitive adhesive system of claim 8, wherein said unsaturated alkyl radicals have from 4 to 18 carbon atoms.

24. The pressure sensitive adhesive system of claim 9, wherein said tackifier resins are compatible with the polymer blocks P(B).

25. The pressure sensitive adhesive system of claim 24, wherein said tackifier resins are present in a weight fraction of up to 40%, based on the weight of pressure sensitive adhesive.

26. The pressure sensitive adhesive system of claim 25, wherein said tackifier resins are present in a weight fraction of up to 30%, based on the weight of pressure sensitive adhesive.

27. The pressure sensitive adhesive system of claim 11, wherein said multilayer product comprises two or three layers, and has a thickness of at least 25 μm .

* * * * *

THIS PAGE BLANK (USPTO)